

SÉRIE A, N° 1849

N° D'ORDRE :

2716

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc FOËX

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUBILITÉS ET SÉPARATIONS DANS LES VERRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

16 FEV. 1939

M^{me} RAMART-LUCAS..... *Présidente.*

MM. P. JOB.....
G. RIBAUD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1849

N° D'ORDRE :

2716

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marc FOËX

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUBILITÉS ET SÉPARATIONS DANS LES VERRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS..... *Présidente.*

MM. P. JOB.....
G. RIBAUD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

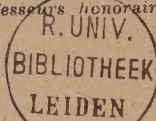
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. G. B.).
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY..	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	† Physique comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FEMME

A LA MÉMOIRE DE MON MAÎTRE

LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Hommage de profonde gratitude.

Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires de l'Institut de Chimie de Paris, sous la haute direction de mon regretté Maître le Professeur Georges Urbain, dont les conseils et l'appui me furent toujours très précieux. Qu'il me soit permis d'adresser ici un souvenir ému et profondément reconnaissant à sa mémoire.

Je désirerai témoigner toute ma gratitude à M. le Professeur Marquis pour l'intérêt bienveillant accordé par lui à ce travail, ainsi qu'à M. Billy, qui a guidé mes premières recherches, et dont les nombreux et affectueux conseils m'ont été d'une très grande utilité.

Je remercie aussi bien sincèrement M. Champetier pour l'appui tant matériel que moral que j'ai trouvé en lui, plus particulièrement en ce qui concerne la rédaction de ce travail. Enfin je voudrai tout spécialement exprimer ma reconnaissance à mon ami M. Trombe, dont la si active direction du laboratoire m'a toujours grandement facilité la tâche.

L'exécution de ce travail de thèse a été rendue possible, grâce aux subventions qui m'ont été attribuées par la Fondation Arconati-Visconti. Je tiens à l'en remercier bien vivement.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUBILITÉS ET SÉPARATIONS DANS LES VERRES

Par MARC FOËX

INTRODUCTION

Parmi les multiples recherches effectuées sur les verres, le problème de la dévitrification a été particulièrement étudié. Par contre l'établissement des solubilités des différents corps dans les verres, n'a donné lieu qu'à des études disparates. Cette question est pourtant fort importante car elle est souvent inséparable de la précédente.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de préciser, au point de vue chimique, le problème des solubilités et des séparations au sein des verres minéraux en essayant de nouvelles méthodes d'investigations et en procédant à l'étude systématique d'un grand nombre de cas.

L'idée directrice de ce travail est la recherche des analogies existant entre les solutions aqueuses et les verres en général, et entre l'eau et les différents oxydes s'obtenant à l'état vitreux (anhydride borique, silice...) en particulier.

Cette étude comporte donc deux parties constamment en rapport l'une avec l'autre, d'une part la recherche des solubilités de différents oxydes dans les verres précédents, d'autre part l'examen des propriétés des solutions ainsi formées, particulièrement en ce qui concerne les possibilités de séparations de produits cristallisés ou non.

Pour ces recherches les verres boriques semblent être les plus indiqués : L'anhydride borique est en effet le seul des différents oxydes minéraux qui n'ait pu être cristallisé directement. Il possède donc au plus haut degré les propriétés des verres. D'autre part, le point de transformation peu élevé de ce verre (P. T. $\approx 220^{\circ}$) et sa volatilité assez faible jusque vers 1200° le désignent comme devant servir de base à une telle étude.

Il m'a donc paru intéressant d'effectuer les recherches de solubilités suivantes :

A. — Solubilités dans l'anhydride borique des différents oxydes stables à température élevée.

B. — Solubilités dans les verres à base d'anhydride borique contenant un deuxième oxyde en proportions déterminées. Examen des analogies avec les verres à base de silice et d'anhydride phosphorique.

L'homogénéité des verres peut être troublée et leur composition modifiée par la séparation de divers produits (cristallisations et émulsions dans la masse, précipitations solides et décantations de couches liquides). Il est ainsi possible d'envisager les différents cas suivants :

A. — Séparations se produisant au cours des refroidissements et recuits.

B. — Séparations provoquées, à températures déterminées, par l'adjonction d'un nouvel oxyde.

C. — Séparations dues à l'action réductrice d'un métal.

D. — Séparations provoquées par l'action du milieu.

Ces recherches porteront sur les verres boriques et pour la dernière question envisagée sur les silicates.

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES VERRES ET LA DÉVITRIFICATION

Un certain nombre *d'éléments* ou de *composés définis* sont capables de donner après fusion, au refroidissement, non des produits cristallisés, mais des masses possédant les propriétés mécaniques des solides, tout en conservant l'isotropie parfaite des fluides. En outre, les *solutions dans les corps précédents* d'un grand nombre d'autres composés donnent lieu au même phénomène ; les concentrations pouvant varier d'une manière *continue* entre certaines limites.

Ces éléments, composés définis et solutions solides sont appelés *Verre*.

Comme corps connus à l'état vitreux, on peut citer (8, 19, à 21) :

éléments : oxygène, soufre, sélénium ;

oxydes : B^2O^3 , P^2O^3 , As^2O^3 , SiO^2 , GeO^2 , P^2O^5 , V^2O^5 , As^2O^5 ;

de nombreux composés des oxydes vitreux ;

les sels hydratés : $CaCl^2, 6H^2O$; $FeCl^3, 6H^2O$; $S^2O^3Na^2, 5H^2O$;

les sulfures d'arsenic et d'antimoine ;

enfin un grand nombre de composés organiques de toutes fonctions : alcools, résines, goudrons, sucres, glycérides, bakélites, gels...

Les différentes propriétés physiques (1 à 18) d'un verre (dilatation, chaleur d'échauffement, conductibilités électrique et thermique, constante diélectrique, indice de réfraction) subissent au voisinage d'une même température un brusque

changement de valeur. Ainsi se trouve défini ce que l'on appelle le *point de transformation* du verre considéré.

D'autre part, d'après Samsøen (8), Rencker (17) et Mondain Monval (16) ce point de transformation coïncide avec le début de ramollissement du verre et il ne serait possible d'obtenir une cristallisation qu'au-dessus de cette température.

Par trempe d'un verre préalablement porté à température élevée, l'état d'équilibre primitif se trouve maintenu. Cette propriété est très importante, car elle facilite beaucoup l'étude des verres, à haute température.

L'étude systématique de la dévitrification, c'est-à-dire des conditions précises à partir desquelles les verres donnent des cristallisations, a donné lieu à deux séries principales de travaux.

Les uns concernent l'étude des équilibres entre le verre et les diverses phases cristallines susceptibles d'y prendre naissance.

Ces études donnent les températures maxima de cristallisation de différents systèmes vitreux.

Citons les travaux de Fenner (22) qui a déterminé le domaine de stabilité des sept variétés cristallines de la silice, ainsi que ceux de Morey, Kracek et Bowen (23 à 28) sur les verres à base de silice et d'alcali, contenant ou non de la chaux, de l'alumine ou de la magnésie. Pour les systèmes à trois constituants, ces derniers auteurs ont établi de remarquables diagrammes triangulaires représentant les températures de dévitrification en fonction de la composition du verre. Notons encore l'étude de Krakau et Vakhrameev (29) sur les silicates de plomb.

Enfin dans le domaine de la dévitrification des verres boriques Gnertler (31 à 33) et Mazetti et de Carli (34 et 35) ont effectué les recherches les plus importantes.

Les travaux précédents ne nous indiquent que la température la plus élevée à laquelle la dévitrification peut se pro-

duire, mais ils ne nous donnent aucune indication sur ce qui se passera pour les températures inférieures et sur la façon dont les cristaux se développent en fonction du temps et de la température.

C'est Tammann (36 à 39) qui le premier a éclairci ces questions en opérant sur des liquides organiques surfondus,

Pour lui la cristallisation dépend essentiellement de deux facteurs :

1° *Le pouvoir spontané de cristallisation* : c'est-à-dire le nombre de germes naissant pendant l'unité de temps, dans l'unité de masse ;

2° *La vitesse de cristallisation* ou vitesse linéaire de croissance des cristaux.

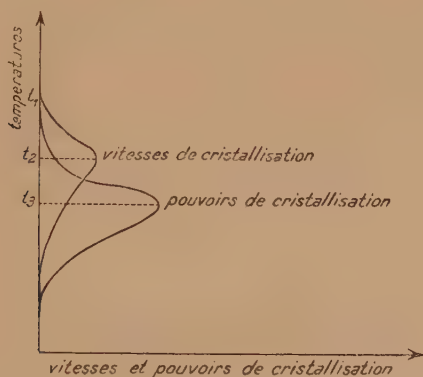


Fig. 1.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations de ces deux facteurs en fonction de la température, elles passent chacune par un maximum, et toujours dans l'ordre indiqué.

Pour des températures supérieures à la température maximum de cristallisation, il ne se forme rien.

Vers la température du maximum de vitesse de cristallisation, on obtient de gros cristaux, peu nombreux.

Aux températures voisines du maximum de pouvoir de

cristallisation, il y a formation de nombreux petits cristaux. Pour des températures inférieures, on a des aspects opaques, puis plus rien, la forte viscosité empêchant alors toute précipitation.

Lorsque pendant le refroidissement d'un corps fondu, dépourvu de germes, on franchit assez rapidement la température du maximum de pouvoir de cristallisation, on peut l'amener à l'état vitreux.

Si les courbes de vitesse et de pouvoir de cristallisation se placent toujours dans l'ordre de la figure 1, leur position respective peut varier suivant les verres envisagés. Dans le cas où les deux courbes occupent deux positions nettement différentes, il devient à peu près impossible de réaliser une dévitrification : au début parce que les germes manquent et ensuite parce, quelque abondants qu'ils soient ils ne peuvent plus se développer. Il sera alors facile de garder la masse vitreuse.

Zschimmer et Dietzel (40 à 44) ont ainsi étudié les vitesses de cristallisation des verres sodo-calciques. Müllensiefen et Zschimmer (45) ont recherché l'influence de l'alumine sur ce phénomène.

La dévitrification superficielle. — De nombreux auteurs ont constaté la formation de cristallisations à la surface des verres, alors que rien ne se produisait à l'intérieur.

Germann (46) attribue les cristallisations ainsi obtenues par lui lors de recuits, au départ de l'eau, absorbée à froid par les parties du verre en contact avec le milieu ambiant.

Kozo-Tabata (47 à 49) par de nombreux essais, montre l'influence favorable des surfaces, arêtes, bulles et cicatrices sur la dévitrification.

*Identification des cristallisations et émulsions formées
au sein des masses vitreuses.*

Cette identification peut se faire soit par *voie chimique* soit par *voie physique* (lorsqu'il s'agit de cristaux). La sépa-

ration des produits de leur gangue vitreuse est toujours nécessaire dans le premier cas et le plus souvent dans le second.

L'isolement lui-même peut être effectué mécaniquement (pour certains gros cristaux) ou chimiquement en attaquant le verre par un réactif laissant les produits séparés en leur état primitif. Ainsi l'alcool éthylique dissout l'anhydride borique et non les verres boriques contenant un autre oxyde. L'eau, les acides chlorhydrique et fluorhydrique dilués, les solutions alcalines, sont susceptibles d'attaquer les verres boriques tout en laissant intacts certains produits de la dévitrification.

Les différentes *méthodes physiques* utilisables pour l'identification des cristaux sont : l'examen microscopique en lumière polarisée, la mesure de l'indice de réfraction (Insley, 50), l'examen aux rayons X, les mesures de densité et de dilatation linéaire (Nieuwenburg et Zijlstra, 51).

Méthodes analytiques. — Les verres utilisés et les produits de séparations obtenus ont été analysés par les méthodes suivantes :

Verres boriques et borates. — Si on a affaire à un verre borique (ou à un borate) ne contenant qu'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux, on peut doser titrimétriquement l'oxyde et l'anhydride borique (52). Le verre est dissous dans un excès d'acide chlorhydrique de titre connu, par addition de soude on détermine avec l'héliantine la teneur en oxyde métallique; puis on titre l'acide borique en présence de phénophtaléine, après avoir ajouté de la glycérine ou de la mannite.

Dans les autres cas il est souvent nécessaire, avant de faire l'analyse des oxydes, d'enlever l'acide borique. Un essai préliminaire effectué dans chaque cas sur un mélange connu similaire indique l'utilité de cette opération. Pour effectuer cette séparation j'ai utilisé la méthode suivante,

recommandée par Gooch, Guertler et d'autres auteurs (31 et 52 à 56).

Le borate à analyser est traité dans une fiole, avec une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué. On distille l'acide borique à l'aide d'alcool éthylique et on condense l'éther formé dans un récipient contenant de la lessive de potasse. Il est nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération pour épuiser l'acide borique. Après avoir enlevé l'alcool par chauffage, la solution est neutralisée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis on procède au titrage de l'acide borique comme ci-dessus.

Verres à base de silice. — Les verres à base de silice que nous avons eu à analyser sont décomposables par les acides.

On traite ces verres par l'acide chlorhydrique dilué. Après évaporation au bain-marie la masse est reprise avec le même acide concentré, et abandonné un quart d'heure à la température ordinaire pour retransformer en chlorure les oxydes et les sels basiques formés. La solution étendue d'eau est ensuite chauffée à l'ébullition, puis filtrée. La séparation de la silice n'est pas ainsi quantitative, il est nécessaire de recommencer au moins une fois l'opération sur le filtrat en l'évaporant à sec.

Les autres composés sont analysés dans la partie filtrée. En particulier lorsqu'il s'agit de silicates alcalins, on dose les oxydes alcalins sous forme de sulfates.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE

La fabrication et l'étude des verres comporte l'emploi et la mesure des températures élevées. En outre il peut être nécessaire de procéder, soit à l'échauffement ou au refroidissement lent de la substance considérée, soit à sa trempe. D'autre part, la nature et la forme des récipients destinés à contenir les verres fondus sont d'une importance capitale.

Obtention des températures élevées.

Les moyens de chauffage suivants ont été employés :

a) Fours électriques à enroulements de fils métalliques résistants, pour les températures ne dépassant pas 1250° .

b) Fours électriques à résistance de carbone, pour les températures supérieures à 1250° .

c) Fours à gaz soufflés, permettant d'atteindre 1600° .

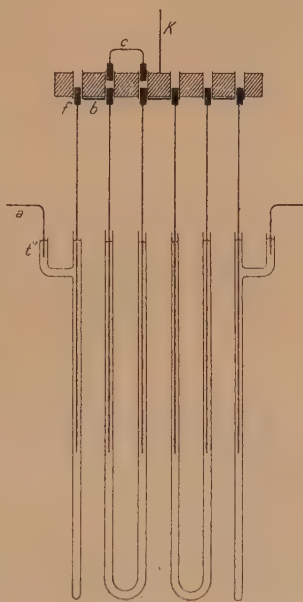


Fig. 2.

Réchauffements et refroidissements lents.

Il a été utilisé pour l'obtention des variations continues de température un rhéostat automatique placé en série sur le circuit d'alimentation du four électrique (57 et 58).

Cet appareil (fig. 2 et 3) est formé d'une série de tubes verticaux de verre Pyrex en U, remplis de mercure. Dans chaque tube plonge un fil résistant a , en chromel. Ces fils

sont reliés deux à deux et fixés à leur partie supérieure, par des fiches f , à un disque mobile en bois.

L'ensemble est arrangé de telle sorte que le courant passant par le mercure des tubes et les fils de jonction b parcourt les fils résistants. Des couples de fiches c permettent de mettre hors circuit tel

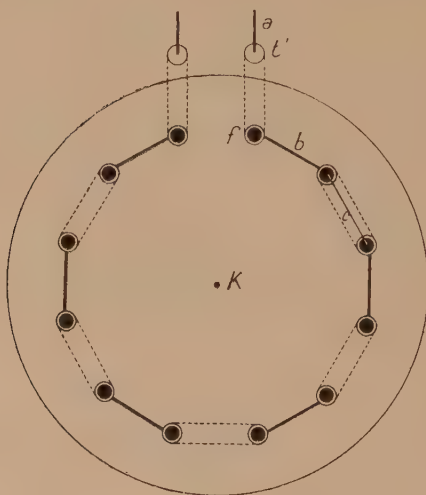


Fig. 3.

ou tel tube en U et les fils chromels qui y plongent.

Le disque mobile est relié par un câble k à un mouvement d'horlogerie qui l'abaisse ou l'élève, augmentant ainsi ou diminuant la résistance.

L'appareil en question peut servir à l'obtention de températures régulièrement croissantes ou décroissantes s'échelonnant entre 5° et 600° à l'heure.

Trempes.

J'ai établi un dispositif permettant la trempe des perles de verre dans un four vertical A (fig. 4).

Le fil de platine S supportant la perle P est accroché à un fil résistant de faible section *ab* (diamètre : 0 mm. 2). En envoyant au moment opportun un courant d'intensité suffisante dans le fil résistant, on le grille à l'endroit de son contact avec le support de perle S. Ce dernier tombe alors, entraînant la perle dans un bain d'eau ou de mercure B placé au-dessous du four.

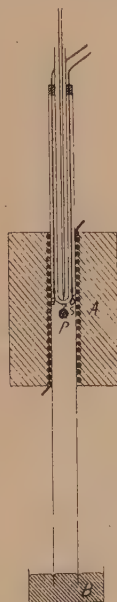


Fig. 4.

Mesures des températures élevées.

Pour ces mesures il a été utilisé :

1° Les couples thermo-électriques : chromel-alumel et platine platine-rhodié.

2° Les pyromètres optiques, au-dessus de 1 050° : d'une part le pyromètre à disparition de filament en lumière monochromatique et d'autre part le pyromètre Ribaud (59) à disparition de filament et coin absorbant.

Récipients.

Les différents genres de récipients utilisés, au cours de cette étude, ont été :

1° Les creusets de platine, d'alumine, de terres réfractaires siliceuses (80 o/o de silice) et extra-alumineuses (85 o/o d'alumine).

2° Les boucles de platine ou de platine-rhodié (à 10 o/o de rhodium) destinées à soutenir les perles de verre.

Il m'a paru intéressant de procéder à une courte étude des propriétés des perles de verre, de façon à montrer les raisons qui m'ont incité à les employer dans certains cas.

Propriétés et usages des perles de verre.

Les perles utilisées dans ce travail ont été formées sur des boucles circulaires en platine ou platine-rhodié. Il est ainsi possible de maintenir une grande quantité de matière, de détacher sans dommage le verre formé et de refaire des perles de mêmes dimensions, en enroulant le fil sur un tube calibré. Pour ne pas avoir de déformation à températures élevées, il est préférable d'utiliser les fils, plus rigides, de platine-rhodié et même pour les perles les plus lourdes, de souder légèrement la boucle à la fermeture.

Perles d'un poids ou d'un volume donné. — Pour faire une perle d'un poids donné, on place dans un verre de montre, un léger excès de produit (5 à 10 o/o) que l'on fait adhérer à la boucle de platine préalablement chauffée. En effectuant à l'aide de fils métalliques froids, des prélèvements successifs sur le verre fondu, il est possible d'ajuster le poids à 0 mg. 2 près. Une petite quantité de verre se solidifie instantanément sur le métal et y adhère. Les portions ainsi enlevées sont d'autant plus faibles que le diamètre du fil est plus petit, aussi est-il nécessaire de terminer l'ajustement avec des fils ayant une pointe fine (0 mm. 1 de diamètre).

Le problème de la perle d'un volume donné se ramène au précédent, si on a au préalable mesuré la densité du verre à la température désirée.

Mesure de la surface d'une perle. — Pour connaître la surface d'une perle formée sur boucle de platine, il suffit

pratiquement, dans bien des cas, de mesurer son diamètre moyen.

En effet si on a affaire à des perles minces à peine bombées il est possible d'assimiler les deux faces de la perle à des calottes sphériques, de hauteur h égale à la demi-différence de l'épaisseur maximum de la perle et du diamètre du fil de platine, et de rayon à la base r égale au rayon de la perle. La surface totale est donc $2\pi(r^2 + h^2)$. Or, dans bien des cas, l'importance du second terme π^2 est négligeable devant celle de r^2 .

La dilatation du platine intervient pour augmenter à chaud la surface de la perle (la dilatation linéaire d'un fil de platine ou de platine-rhodié entre 20° et 1000° est d'environ 1,0 o/o).

Influence de la tension superficielle et de la densité du verre fondu sur les dimensions des perles.

Le verre fondu se maintient sur la boucle de platine grâce à sa *tension superficielle*.

Soit d le diamètre de cette boucle, supposée placée horizontalement, les forces qui soutiennent la perle sont les forces de tension superficielle exercée sur la circonférence de la boucle de platine, soit pour les deux faces de la perle une force résultante $2\pi dA$ (A constante capillaire ou tension superficielle).

Pour que la perle se détache, il faut donc qu'elle ait une masse m , telle que $2\pi dA = mg$.

Ou en appelant v et μ le volume et la masse spécifique du verre : $2\pi dA = v\mu g$.

La tension superficielle est fonction :

a) *de la composition du verre* : les verres fondus ont une constante capillaire importante, beaucoup plus grande que celle de la plupart des liquides à température élevée. En outre, cette constante capillaire devient, en général, moins considérable à mesure que la teneur du verre en oxydes acides (silice, anhydride borique) diminue et que les propor-

tions d'oxydes basiques (oxydes alcalins, alcalino-terreux, oxyde de plomb PbO), augmentent;

b) *de la température* : la tension superficielle des verres diminue lorsque la température s'élève;

c) *du milieu ambiant* : la constante capillaire d'un liquide dépend du milieu au contact duquel il se trouve.

Les dimensions des perles de verre sont limitées :

En augmentant le diamètre de la perle, sans changer la quantité de matière, on multiplie dans la même proportion les forces qui soutiennent le verre fondu, mais en même temps on amincit la perle, ce qui finit par amener la rupture.

Considérons maintenant une série de perles de diamètre croissant, mais dont le volume croît également, de telle façon qu'elles restent semblables. On sera ici très vite limité, car si les forces capillaires croissent en fonction du diamètre, le volume et par suite le poids des perles sont proportionnels au cube de ce diamètre.

En outre, le volume maximum que l'on peut donner à une perle d'un verre donné, dans des conditions déterminées, est inversement proportionnel à *la densité du verre* dans ces conditions. A égalité de constante capillaire, les perles de verre au plomb devront avoir un volume et par suite un diamètre inférieur à ceux des perles des verres alcalins.

Pratiquement on peut facilement réaliser dans l'air, à 1150° , des perles de silicates ou de borates alcalins de 1 à 2 cm. de diamètre et d'un poids de 0 g. 500.

Les propriétés fondamentales des perles de verre sont les suivantes :

- 1° Faible surface de contact du produit et du support.
- 2° Grande surface de séparation du produit et du milieu ambiant.
- 3° Grande tendance à la dévitrification superficielle.

1° *Surface de contact du produit et du support.* — En utilisant un fil de platine de 0 mm. 1 de diamètre, on peut faire tenir sur une perle de 0 cm. 5 de diamètre à 1150° ,

85 mg. du verre « $100 \text{ SiO}_2 - 40 \text{ Na}_2\text{O}$ » soit un volume de $0 \text{ cm}^3 035$. La surface de contact du produit et du support atteint à peu près la moitié de celle de la boucle de platine, soit environ $2 \text{ mm}^2 5$. il y a donc 14 mm^3 de matière par millimètre carré de support ou $1 \text{ cm}^3 4$ par centimètre carré.

Le récipient cylindrique à fond plat dont, pour un volume donné, la surface de contact avec le produit est minimum, est celui qui a un rayon de base r égal à sa hauteur h (le récipient étant supposé plein). On a alors
$$\frac{\text{surface}}{\text{volume}} = \frac{1}{h} + \frac{2}{r} = \frac{3}{r}.$$

Dans un tel récipient on obtiendrait un résultat semblable au précédent en opérant sur 233 cm^3 de matière, soit 548 g. (la hauteur et le rayon du cylindre seraient de 4 cm. 2).

L'usage des perles permet donc, tout en opérant sur des quantités minimales, d'avoir des surfaces de contact produit-récipient très faibles.

2° *Surface de séparation du produit et du milieu ambiant.* — Dans les perles le rapport
$$\frac{\text{surface libre du verre}}{\text{volume du verre}}$$
 est beaucoup plus grand que celui obtenu couramment dans les creusets. Dans ce dernier cas, toute tentative d'augmentation de ce rapport a pour effet d'étendre la surface de contact du produit et du récipient, dans des proportions considérables.

Cette propriété est particulièrement favorable à l'étude des volatilisations de produits dans les verres et à celle de l'action des divers gaz (chapitre IX).

En effet, en pesant une perle et son support avant et après une opération donnée, on peut mesurer des pertes de poids minimales. Ces dernières sont proportionnelles à la surface de la perle, par suite le rapport
$$\frac{\text{perte de poids}}{\text{poids initial de la perle}}$$
 sera très notable.

Ainsi une perle de 170 mg. et de $1 \text{ cm}^2 67$ de surface totale, du verre « $100 \text{ SiO}_2 - 70 \text{ Na}_2\text{O}$ », placée à 1150° dans un courant d'hydrogène, perd en une heure 10 mg. 65. Le poids

du fil de platine étant de 247 mg. la perle relative mesurée sera de $\frac{10,65}{170 + 247}$ soit 2,55 o/o. En creuset de platine le même rapport serait de l'ordre du millième.

En outre, la grande surface de la perle par rapport à son volume et la faible capacité calorifique de son support, permettent une trempe rapide du verre, on peut saisir ainsi les états existants à température élevée.

3° *Tendance à la dévitrification superficielle.* — Les perles de verre se dévitrifient très facilement, beaucoup plus aisément que les mêmes verres placés dans un creuset, les conditions de température et de milieu étant les mêmes.

Les cristallisations commencent en général à la surface de séparation du verre et du milieu extérieur, souvent même à la périphérie, au contact du verre et de la boucle de platine. De là les cristaux se ramifient sur toute la surface, puis gagnent l'intérieur de la perle.

Il existerait donc une liaison entre la grande surface libre des perles et leur forte tendance à la dévitrification. Ceci conformerait la théorie de Kozo-Tabata (47 à 49) sur l'influence de la surface et de la tension superficielle dans la dévitrification.

L'étude précédente m'a incité à utiliser les perles de verre dans les cas suivants :

A. — *Recherches de dévitrification et de solubilité.*

La trempe facile des perles est particulièrement précieuse dans ce cas. La facilité avec laquelle s'y produisent les cristallisations permet d'éviter les sursaturations. Enfin on détache facilement le verre de la boucle, sans dommage de part et d'autre (ce qui n'est pas le cas dans un creuset).

Il a été employé pour ces études des fils de platine de 0,1 à 0 mm. 3 de diamètre.

B. — *Etude de l'influence des divers milieux sur les verres* (chap. IX).

Dans ce cas, en effet, il est indispensable d'avoir une surface très grande par rapport au poids total du verre et du récipient.

Les perles doivent avoir des dimensions bien déterminées. L'utilisation de fils en platine-rhodié de 0 mm. 5 à 1 mm. de diamètre permet d'éviter les déformations aux températures élevées.

CHAPITRE III

SOLUBILITÉS DES OXYDES DANS L'ANHYDRIDE BORIQUE

Les premiers travaux sur ce sujet sont ceux d'Ebelmen (60 et 61) et de Nordenskjöld et de Chydenius (62) qui ont préparé certains oxydes cristallisés en les dissolvant dans l'anhydride borique fondu.

Burgess et Holt (63) ont donné quelques indications qualitatives, sur la façon de se comporter des oxydes métalliques vis-à-vis de l'anhydride borique.

Guertler (30 à 33) s'est spécialement intéressé aux cas où la non miscibilité commençant à l'état fluide, les masses vitreuses se séparent en deux couches ; il s'est surtout occupé de la teneur des couches inférieures en oxydes et des cristallisations qui pouvaient y prendre naissance, et n'a établi quantitativement la composition des parties supérieures que dans le cas de la chaux, de la strontiane et de la baryte. En outre, cet auteur a classé les oxydes, suivant leur comportement avec l'anhydride borique en plusieurs groupes.

Enfin Samsoen (8) s'est occupé des verres boriques contenant de la silice, et De Carli (35) de ceux renfermant de l'oxyde d'argent.

En établissant quantitativement la solubilité de différents oxydes minéraux dans l'anhydride borique, à 1200°, j'ai cherché s'il ne serait pas possible de placer, à ce point de vue, ces oxydes, dans un ordre en relation avec leur constitution chimique. Pour cela les oxydes, ont été répartis suivant leur teneur en oxygène, en sept séries : X^2O , XO , X^2O^3 , XO^2 , X^2O^5 , X^3O^8 et XO^3 .

Les solubilités sont obtenues en agitant, à 1200°, un mélange d'anhydride borique fondu, avec un excès d'oxyde (ou de nitrate ou de carbonate correspondant) finement pulvérisé. Après décantation il est opéré un prélèvement pour analyse. L'opération est continuée jusqu'à obtention d'une composition constante. La durée de la fusion est très variable, d'une demi-heure avec les oxydes de forme XO (sauf GIO) elle peut s'élever à quelques heures pour certains oxydes réfractaires (thorine, zircone, alumine...). Encore dans ces derniers cas les résultats trouvés doivent être un peu faibles.

Pour ces fusions il a été utilisé, soit des creusets en terre réfractaire extra-alumineuse, pratiquement inattaquable par les verres riches en anhydride borique ou en oxydes acides, soit des creusets de platine dans les cas où le mélange contenait de notables proportions d'oxyde basique.

Oxydes de forme X²O.

J'ai considéré les cas des 8 oxydes suivants :

Li²O (P. M. = 29,88), Na²O (P. M. = 61,994), K²O (P. M. = 94,192).
Rb²O (P. M. = 218,88), Cs²O (P. M. = 313,82),
Cu²O (P. M. = 143,14). Ag²O (P. M. = 231,76), Tl²O (P. M. = 424,78).

Ces oxydes sont solubles en toutes proportions dans l'anhydride borique à 1200°. Seul l'oxyde d'argent a une solubilité limitée à environ 61 o/o (De Carli, 35) par suite d'une formation d'argent métallique.

A des températures inférieures à environ 1000°, les verres cuivreux traités en présence d'air absorbent de l'oxygène et se transforment lentement en verre cuivrique, il y a alors décantation en deux couches liquides. En opérant à l'abri de l'air (dans un creuset fermé entouré d'un mélange de limaille de fer et d'oxyde ferrique) on constate la formation d'un abondant précipité d'oxyde cuivreux, en outre si le refroidissement est suffisamment lent une partie du verre cuivreux se

scinde en verre cuivrique et cuivre métallique ⁽¹⁾. Par trempe rapide (chapitre II) d'une perle de verre cuivreux, portée à 1 000°-1 200° on obtient un verre limpide, verdâtre ; il est d'autant plus facile d'éviter l'oxydation du verre au refroidissement, que ce dernier contient plus d'anhydride borique. Enfin remarquons que l'on n'obtient pas de borate cristallisé, alors qu'il est possible d'après Guertler (30) de préparer le sel $2B^2O^3 - 3Cu^2O$ en chauffant au-dessus de 900°-1 000° le borate cuivrique $B^2O^3 - CuO$.

Les autres oxydes pour des températures de cet ordre, ont leur solubilité limitée par la formation de borates métalliques.

Je montrerai plus loin (chapitre IV et VI) comment ce groupe doit être subdivisé en deux sous-groupes :

- a) Les oxydes alcalins.
- b) Les oxydes cuivreux, d'argent et de thallium.

Oxydes de forme XO.

Il a été étudié la solubilité de 14 oxydes de cette sorte : GIO , MgO , CaO , MnO , FeO , CoO , NiO , CuO , ZnO , SrO , CdO , BaO , HgO , PbO .

Les solutions dans l'anhydride borique de ces oxydes, sauf ceux de glucinium, de mercure et de plomb, donnent entre certaines limites de température et de concentration, deux couches liquides par décantation.

Les couches supérieures contiennent surtout de l'anhydride borique et seulement une faible proportion d'oxyde métallique. Cette dernière représente la solubilité de l'oxyde correspondant dans l'anhydride borique. Au refroidissement les couches supérieures forment une émulsion.

Les couches inférieures, très riches en oxyde métallique,

⁽¹⁾ Auger (108) attribue les formations de cuivre métallique dans les verres d'« Aventurine » à la dissociation $2Cu^+ = Cu^{++} + Cu$, semblable à celle qui se produit dans les solutions aqueuses.

donnent souvent au refroidissement des cristallisations de borates, identifiées par Guertler (30 et 31).

TABLEAU I

Oxydes	Poids moléculaires	Teneur de la couche supérieure en oxyde XO		Au refroidissement la couche supérieure donne	Teneur de la couche inférieure en oxyde XO		Au refroidissement la couche inférieure donne (résultats de Guertler, 31)
		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B ² O ³		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B ² O ³	
GlO	25,02	0,19	0,53	petits cristaux	donne une seule couche		
MgO	40,32	0,63	1,10	émulsion	34,15	89,6	B ² O ³ — 2MgO
CaO	56,08	1,13	1,42	»	22,05	35,1	2B ² O ³ — CaO
MnO	70,93	1,58	1,58	»	31,4	44,9	2B ² O ³ — MnO
FeO	71,84	donne à 1 200° un verre partiellement ferrique					
CoO	74,94	1,69	1,60	émulsion	55,4	115	B ² O ³ — 2CoO
NiO	74,69	1,64	1,55	»	59,5	137,1	B ² O ³ — 2NiO
CuO	79,57	donne un verre cuivreux à 1 200°					
ZnO	81,38	1,93	1,68	émulsion	53,23	97,4	verre clair
SrO	103,63	2,61	1,80	»	27,9	26,0	2B ² O ³ — SrO
CdO	128,41	3,52	1,98	»	61,7	87,4	B ² O ³ — CdO
BaO	153,36	7,35	3,60	»	30,4	19,8	verre clair
HgO	216,61	le verre mercurique est décomposé à haute température					
PbO	223,21	∞	0	émulsion au-dessous de 45 o/o de PbO environ	donne une seule couche		

L'oxyde de glucinium GlO, ne donne pas lieu au même phénomène : il se dissout à peine dans l'anhydride borique à 1 200°. Au refroidissement il se forme une très fine cristallisation (probablement d'oxyde métallique) à l'intérieur du verre transparent.

Il est possible de dissoudre vers 600°-650° de l'oxyde mercurique HgO dans l'anhydride borique, auquel il a été préalablement mélangé, j'ai ainsi obtenu des verres conte-

nant 5 o/o HgO en poids. La décomposition de cet oxyde ne permet pas d'opérer plus haut. Il est à remarquer que l'oxyde est dans le verre à l'état mercurique. L'oxyde mercurieux se dissout, aux mêmes températures et à l'abri de l'air, presque entièrement à l'état mercurique, après s'être dissocié.

L'oxyde de plomb est soluble en toutes proportions dans l'anhydride borique à 1200° .

Les solutions d'oxyde ferreux dans l'anhydride borique,

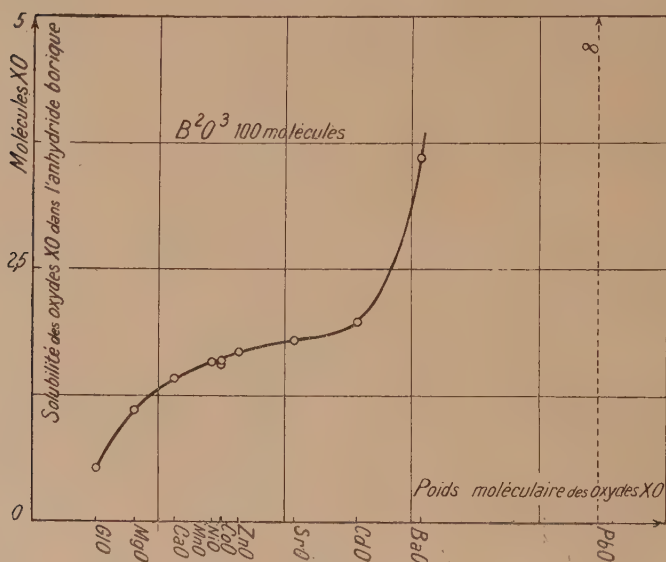


Fig. 5.

même placées à l'abri de l'air sous courant d'hydrogène subissent ainsi que l'a déjà montré Guertler (31) une oxydation partielle ; par suite peut-être d'une légère décomposition du verre ferreux en fer et verre ferrique, le métal formé précipitant dans la couche inférieure. Il a été trouvé⁽¹⁾ qu'à 1200°

(1) Le verre est dissous dans l'acide sulfurique à l'abri de l'air et l'oxyde ferreux est titré à l'aide d'une solution décimale de permanganate de potasse.

la couche supérieure obtenue contenait 1,88 o/o d'oxyde ferreux et 0,79 d'oxyde ferrique ; soit respectivement 1,87 et 0,35 molécules pour cent molécules d'anhydride borique.

Inversement les solutions d'oxyde cuivrique dans l'anhydride borique, passent quantitativement à l'état cuivreux lorsque la température s'élève de 900° à 1 000°.

Les résultats obtenus à 1 200° ont été résumés dans le tableau I. Les solubilités de la glucine et de l'oxyde de plomb sont placées dans les colonnes correspondant à la teneur des couches supérieures des autres oxydes.

La courbe de la figure 5 nous donne les solubilités en molécules des différents oxydes de forme XO, dans cent molécules d'anhydride borique, en fonction des poids moléculaires de ces oxydes :

On constate d'abord une lente augmentation de la solubilité de la glucine à l'oxyde de cadmium, puis la teneur en oxyde métallique croît beaucoup avec la baryte, enfin l'oxyde de plomb dernier terme de la série est soluble en toutes proportions.

L'accroissement des solubilités en poids pour cent de ces oxydes dans l'anhydride borique (tableau I), depuis la glucine jusqu'à l'oxyde de plomb, est encore plus net et montre bien la continuité du phénomène.

Oxydes de forme X^2O^3 .

Nous avons examiné la solubilité des oxydes suivants à 1 200° :

Al^2O^3 , Cr^2O^3 , Fe^2O^3 , As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 , La^2O^3 , Ce^2O^3 .

Le tableau II donne les résultats obtenus avec les six premiers oxydes ci-dessus :

TABLEAU II

Oxydes	Poids molécu- laires	Solubilité des oxydes dans l'anhydride borique à 1 200°		Cristallisation au cours du refroidissement
		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B ² O ³	
Al ² O ³	101,94	1,05	0,72	Al ² O ³ Cr ² O ³ Fe ² O ³ et autres cristaux non identifiés (As ² O ³) (Sb ² O ³) (Bi ² O ³)
Cr ² O ³	152,02	1,72	0,80	
Fe ² O ³	159,68	transformation à 1 200° en un verre partiellement ferreux soluble en toutes proportions		
As ² O ³	197,82	»		
Sb ² O ³	291,52	»		
Bi ² O ³	466,00	»		

Les verres ferriques se transforment partiellement en verres ferreux, même sous une atmosphère d'oxygène. On obtient dans ce dernier cas à 1 200° : Fe²O³ 5,38 o/o, FeO 0,75 o/o en poids ou 2,50 molécules Fe²O³ et 0,77 molécule FeO pour 100 molécules B²O³.

Les cristallisations produites au refroidissement ont été identifiées en effectuant dans chaque cas une deuxième fusion à 1 200°, avec des quantités d'oxyde métallique légèrement inférieures à celles correspondant à la saturation et en refroidissant lentement (100° à 1 000° par heure) la solution homogène ainsi obtenue.

Dans le cas des verres à l'alumine et à l'oxyde de chrome, les cristaux sont entourés d'une gangue vitreuse d'anhydride borique pur. Il suffit pour les isoler de reprendre la masse par de l'eau chaude, jusqu'à ce que les dernières traces de verre attachées tenacement aux cristaux aient disparues. Le produit pesé est dissous dans du carbonate de soude fondu. Après attaque de la fusion par l'acide sulfurique nous

avons vainement recherché l'acide borique, à l'aide d'alcool éthylique. L'analyse des oxydes montre qu'il s'agit suivant le cas, de cristaux d'alumine Al_2O_3 ou d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Les solutions dans l'anhydride borique des oxydes arsénieux, antimonieux et bismutheux donnent au refroidissement des verres tantôt limpides (verres riches en anhydride borique), tantôt troublés par une cristallisation d'oxyde métallique. On peut encore obtenir dans certains cas, d'après Guertler (31) des émulsions semblables à celles données par les verres boriques contenant de faibles quantités d'oxyde de plomb. Les verres boro-arsénieux sont solubles dans l'eau, les autres se dissolvent dans les acides faiblement concentrés.

Les solubilités dans l'anhydride borique des 6 termes de la série X_2O_3 , que nous venons de considérer, croissent avec le poids moléculaire des oxydes, depuis l'alumine jusqu'aux anhydrides arsénieux, antimonieux et bismutheux, solubles en toutes proportions à $1\ 200^\circ$.

Les oxydes de cérium Ce_2O_3 et de lanthane La_2O_3 ne se placent pas dans la série précédente et donnent lieu à $1\ 200^\circ$ à un phénomène de décantation en deux couches liquides (tableau III) analogue à celui obtenu avec les oxydes de forme XO.

TABLEAU III

Oxydes	Poids moléculaires	Teneur de la couche supérieure en oxyde XO		Au refroidissement la couche supérieure donne	Teneur de la couche inférieure en oxyde XO		Au refroidissement la couche inférieure donne (résultats de Guertler, 31)
		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B_2O_3		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B_2O_3	
La_2O_3	325,84	1,48	0,32	émulsion	59,6	31,5	$3\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$
Ce_2O_3	328,26	2,97	0,65	»	60,3	32,2	$3\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3$

La teneur de la couche supérieure en oxyde métallique, qui correspond à la solubilité de cet oxyde dans l'anhydride borique, est très faible.

Les terres rares font donc exception à la règle. D'après Guertler (31) alors que les oxydes des terres cériques donnent deux couches liquides dans l'anhydride borique fondu, ceux des terres yttriques ne donneraient pas lieu à ce phénomène et seraient pratiquement insolubles au-dessous de 1400° .

Oxydes de forme XO^2 .

J'ai examiné le cas des différents oxydes suivants : SiO^2 , TiO^2 , ZrO^2 , MoO^2 , SnO^2 , CeO^2 , WO^2 , ThO^2 .

L'anhydride borique dissout à 1200° des proportions notables de silice, environ 25 o/o. La viscosité augmente alors considérablement ; il serait nécessaire de chauffer plus fort pour faciliter une nouvelle dissolution. En aucun cas il ne se forme de cristallisations au refroidissement,

Les autres oxydes cités ci-dessus, se dissolvent en petite quantité dans l'anhydride borique (tableau IV). Au refroidissement les solutions laissent déposer de fins cristaux d'oxydes métalliques visibles au microscope.

Si ce refroidissement est suffisamment lent, la gangue vitreuse est uniquement formée d'anhydride borique. Il est donc possible d'isoler les cristaux et de les identifier par la méthode déjà utilisée pour l'alumine et l'oxyde de chrome.

Par trempe rapide d'une couche mince de la solution, sur une plaque d'aluminium, on obtient un verre limpide.

Les solubilités des anhydrides molybdeux et tungsteux étudiées à l'abri de l'air, n'ont pu être établies qu'approximativement.

La thorine donne une suspension colloïdale ne décantant pas malgré la densité de cet oxyde. La solubilité a été déterminée en portant pendant cinq heures à 1200° une série de mélanges de teneur en thorine croissante,

TABLEAU IV

Oxydes	Poids moléculaires	Solubilité des oxydes dans l'anhydride borique à 1 200°		Cristallisation au cours du refroidi- sissement
		en poids o/o	en molécules p. 100 Ms B^2O^3	
SiO^2	60,06	25	39	Néant
TiO^2	79,90	4,81	4,40	TiO^2
ZrO^2	123,22	1,57	0,90	ZrO^2
MoO^2	128,0	1 à 2		MoO^2
SnO^2	150,70	0,82	0,38	SnO^2
CeO^2	172,13	perde de l'oxygène à la dissolution et donne Ce^2O^3		
WO^2	216,0	0,5 à 1		WO^2
ThO^2	264,12	0,57	0,15	ThO^2

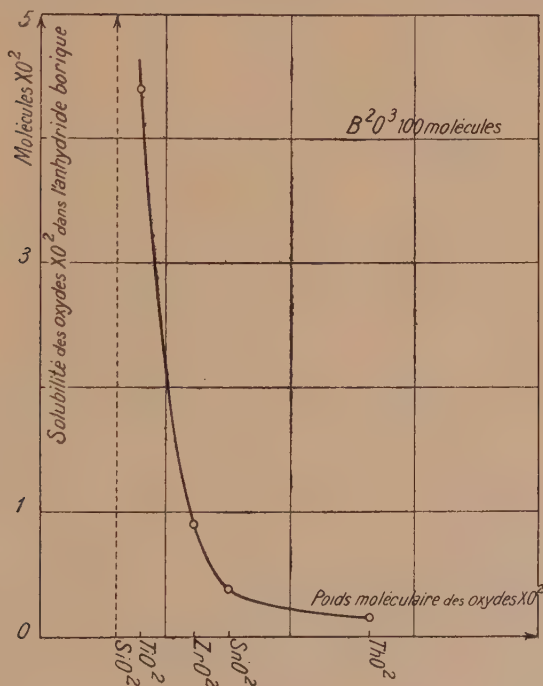


Fig. 6.

L'oxyde cérique traité par un excès d'anhydride borique à 1 200°, dégage rapidement de l'oxygène et se dissout à l'état d'oxyde cérique Ce^2O^3 .

La solubilité des oxydes en XO^2 dans l'anhydride borique, décroît régulièrement de la silice à la thorine, à mesure que le poids moléculaire augmente, ainsi que le montre la courbe de la figure 6.

L'ordre de solubilité des oxydes : SiO^2 , TiO^2 , ZrO^2 , SnO^2 , ThO^2 est le même que celui des éléments Si, Ti, Zr, Sn, Th dans le groupe IV de la classification Mendelejeff.

La solubilité de ces oxydes décroît avec leur acidité (le plus soluble, la silice étant le plus acide). Ce phénomène doit être rapproché du fait qu'aucun d'entre eux, même parmi les derniers termes, ne donne de combinaison avec l'anhydride borique.

Oxydes de forme X^2O^5 .

Les solubilités de P^2O^5 (142,04) et de V^2O^5 (181,90) dans l'anhydride borique fondu ont été examinées.

A 1 200° V^2O^5 est miscible en toutes proportions ; P^2O^5 est très soluble puisqu'il est possible d'en dissoudre à cette température environ 35 o/o, soit à peu près 25 molécules pour 100 molécules d'anhydride borique. On remarque que l'oxyde le plus soluble est celui de poids moléculaire le plus élevé.

Au refroidissement les solutions d'anhydride phosphorique laissent cristalliser du phosphate de bore PO^4B , produit difficilement fusible, attaquable seulement par les alcalis. Les verres boro-vanadiques précipitent de l'anhydride vanadique V^2O^5 ; toutefois il est facile d'obtenir ces derniers verres limpides en les trempant.

Oxyde de forme X^3O^8 .

A 1 200° il se dissout dans l'anhydride borique 3,2 o/o en poids d'oxyde d'uranium U^3O^8 (P. M. = 842,42) soit 0,27

molécule de cet oxyde pour 100 molécules d'anhydride borique. Cet oxyde précipite de sa solution au cours du refroidissement.

Oxydes de forme XO^3 .

J'ai examiné le cas des deux oxydes MoO^3 (P. M. = 144,0) et WO^3 (P. M. = 232,0).

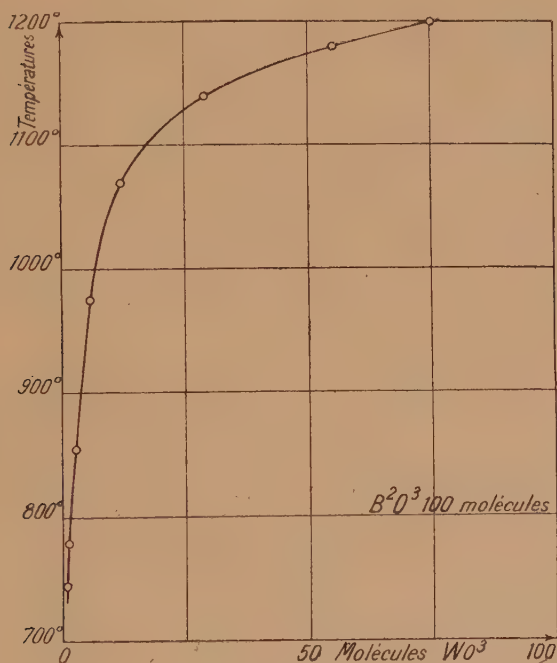


Fig. 7.

L'anhydride molybdique est soluble en toutes proportions dans l'anhydride borique à 1200°. Dans les mêmes conditions il ne se dissout que 71 o/o d'anhydride tungstique soit environ 75 molécules pour 100 molécules d'anhydride bori-

que. Au refroidissement, dans les deux cas, il y a formation d'oxyde métallique.

L'oxyde de poids moléculaire le moins élevé est le plus soluble.

J'ai représenté sur la figure 7 les variations de solubilité de l'oxyde tungstique en fonction de la température.

On constate qu'un accroissement de température déterminé, provoque une augmentation de solubilité de WO^3 d'autant plus considérable qu'il se place à plus haute température.

Les autres oxydes partiellement solubles dans l'anhydride borique ont des courbes de solubilité d'allures semblables.

Au refroidissement les solutions d'anhydride tungstique dans l'anhydride borique donnent des cristallisations d'oxyde WO^3 . Les verres boro-molybdiques, au-dessus du point de fusion de l'anhydride molybdique (795°), forment une émulsion, dont les globules sont riches en MoO^3 et donnent une cristallisation d'anhydride molybdique au-dessous de cette température.

Plusieurs oxydes considérés jusqu'ici comme insolubles dans l'anhydride borique, ont en réalité une solubilité appréciable, mais il est cependant nécessaire de souligner que l'anhydride borique, à 1200° , ne dissout, en grande quantité, qu'un nombre relativement restreint d'oxydes. Son action à ce sujet est comparable à celle de l'eau, entre 0° et 100° : en effet, parmi les oxydes précédents, seuls les oxydes alcalins de forme X^2O , l'oxyde de thallium Tl^2O , la baryte BaO (10 o/o à 100°), l'anhydride borique B^2O^3 (8 o/o à 100°), l'anhydride arsénieux As^2O^3 , et l'anhydride phosphorique P^2O^3 se dissolvent en quantité importante dans l'eau pure.

CHAPITRE IV

SOLUBILITÉS DES OXYDES DANS LES VERRES A DEUX CONSTITUANTS

On a déjà remarqué depuis longtemps les propriétés dissolvantes du borate de sodium $2B^2O^3 - Na^2O$ du métaphosphate de sodium $P^2O^5 - Na^2O$, du silicate de sodium $SiO^2 - Na^2O$ et des composés alcalins correspondants fondus. Aussi ces différents sels ont ils été utilisés comme fondants dans l'analyse qualitative à l'aide de perles de verre.

Il est, en particulier, possible de dissoudre, à haute température, dans ces verres, toute une série d'oxydes peu solubles dans l'anhydride borique et d'obtenir au refroidissement des précipitations d'oxydes ou de sels cristallisés. Citons les travaux réalisés ainsi sur les oxydes de forme X^2O^3 (alumine, oxyde de chrome, oxyde ferrique) et XO^2 (oxydes de titane, zirconium, étain, thorium) par H. Rose (64), Ebelmen (60, 61 et 65), G. Rose (66), Nordenskjöld et Chydénus (62 et 67), Wunder (68), Knop (69), Florence (70), Doelter (71), Venable et ses collaborateurs (72 et 73) et Brun (74).

Il m'a paru intéressant de rechercher les modifications apportées aux solubilités des différents oxydes dans l'anhydride borique, par la dissolution d'un deuxième oxyde en proportion déterminée.

La méthode des perles de verre refroidies lentement a permis d'effectuer commodément un grand nombre d'essais. La température où la cristallisation apparaît est déterminée soit par observation directe, si le phénomène est suffisamment visible dans les conditions de l'expérience, soit en procédant

à des trempes (fig. 4). Il est ainsi possible de construire les courbes de solubilités de différents oxydes en fonction de la température pour divers verres fondus de compositions connues. De ces courbes on déduit les isothermes représentant les solubilités des mêmes oxydes en fonction de la composition du verre. Ces résultats ont été complétés par un certain nombre de fusions en creuset de platine ou de terre réfractaire.

Les résultats qualitatifs obtenus pour les solubilités de différents oxydes dans les verres à base d'anhydride borique contenant un deuxième oxyde en solution, sont portés dans le tableau V.

Examinons successivement chacun des cas que ce tableau fait ressortir :

**Solubilités dans les verres à base d'anhydride borique
contenant un oxyde alcalin
(Li^2O , Na^2O , K^2O , Rb^2O , Cs^2O).**

Les divers oxydes ont leur solubilité très fortement augmentée par adjonction d'oxydes alcalins à l'anhydride borique. Lorsque l'oxyde considéré donne deux couches liquides, l'oxyde alcalin a pour effet d'augmenter sa solubilité dans la couche supérieure. La couche inférieure diminue à mesure que les quantités d'alcali croissent.

Solubilités des oxydes XO.

Les solubilités de la glucine et de l'oxyde de nickel (M. Billy et M. A. Foëx, 75) dans les verres boro-sodiques ont été établies en fonction d'une part de la température (750° à $1\ 000^\circ$ pour GlO , 850° à 950° pour NiO) et d'autre part de la teneur du verre en alcali (0 à 60 molécules Na^2O pour

TABLEAU V

	X ² O		XO	X ² O ³	XO ² X ² O ³	X ² O ⁵	XO ³
	oxydes alcalins	Cu ² O, Ag ² O, Ti ² O					
Solubilités des oxydes dans l'anhydride borique pur	Solubles en toutes proportions (a) (b)		Solubilité limitée par la décantation d'une couche liquide (c) (d)	Solubilité limitée (au-dessous d'une certaine température tout au moins) (e)			
	pas de modification			augmentation de la solubilité			
	id.			augmentation de la solubilité			
	id.			augmentation de la solubilité			
	pas de modification			diminution de la solubilité			
Modifications apportées aux solubilités des oxydes ci-dessus, par l'adjonction des oxydes ci-contre à l'anhydride borique	X ² O	Oxydes alcalins Li ² O, Na ² O, K ² O, Rb ² O, Cs ² O					
	XO	Cu ² O, Ag ² O, Ti ² O MgO, CaO, MnO, FeO, CoO, NiO, CuO, ZnO, SrO, CaO, BaO, PbO, La ² O ³ , Ce ² O ³					
	X ² O ³	Al ² O ³ , Cr ² O ³ , Fe ² O ³ , As ² O ³ , Sb ² O ³ , Bi ² O ³					
	XO ²	SiO ² , TiO ² , ZrO ² , SnO ² , ThO ²					
	X ³ O ⁵	U ³ O ⁵					
	X ² O ⁵ XO ³	P ² O ⁵ , V ² O ⁵ , MoO ³ , WO ³					

a) Cu²O solubilité limitée au-dessous de 1000° par la formation de verre cuivrique et de cuivre.
b) Ag²O solubilité limitée à environ 60 o/o par suite de la formation d'argent métallique.
c) PbO solubilité limitée seulement au-dessous de 620°, par formation d'émulsion.
d) Gio solubilité très faible, pas de décantation de couche liquide.
e) SiO² solubilité limitée uniquement par la viscosité des solutions formées.

100 molécules B^2O^3). Les courbes des figures 8, 9 (G10) et 10 (G11) résument les résultats obtenus.

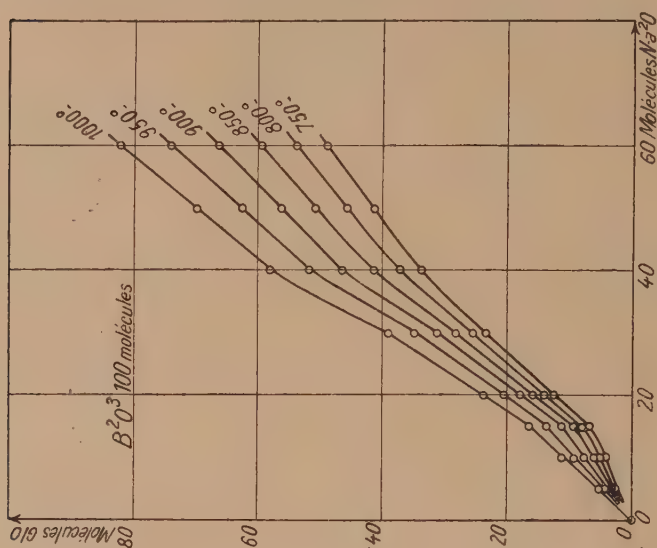


Fig. 9.

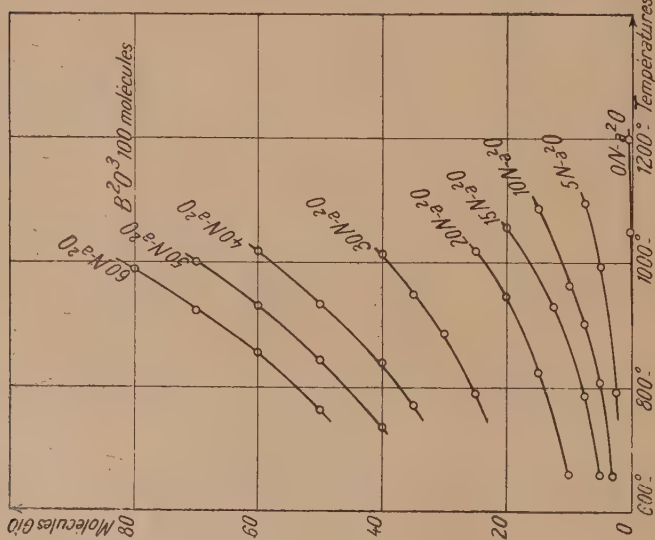


Fig. 8.

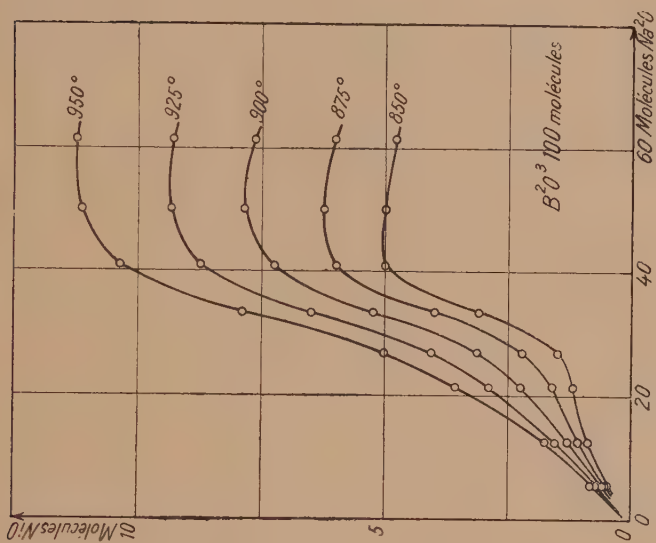


Fig. 11.

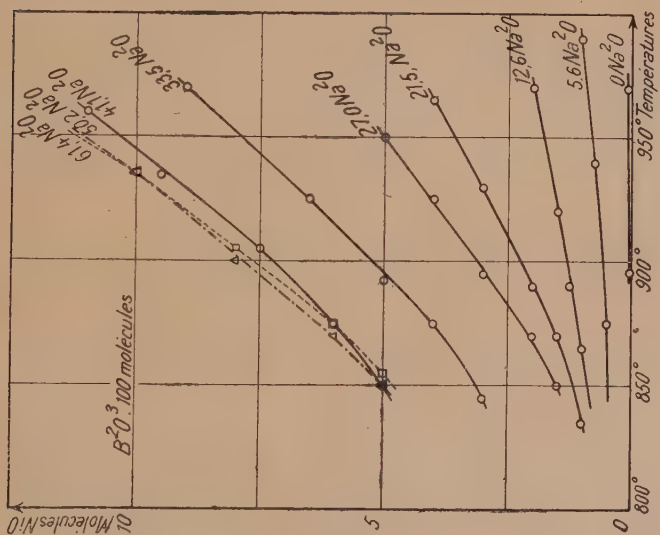


Fig. 10.

La solubilité de ces oxydes croît avec la température et cet accroissement est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. A une température donnée la solubilité augmente d'abord assez lentement avec les quantités d'alcali puis beaucoup plus vite (à partir d'environ 15 molécules Na_2O pour GlO , et d'environ 25 molécules Na_2O pour NiO) ; enfin dans le cas des verres très alcalins cette solubilité augmente moins vite et elle devient même à peu près constante, en ce qui concerne l'oxyde de nickel.

Il est à remarquer qu'au contraire de ce qui se passe dans l'anhydride borique pur, la glucine est beaucoup plus soluble dans les verres boro-alcalins que l'oxyde de nickel.

Au refroidissement les verres à la glucine donnent cet oxyde cristallisé. Dans le cas des verres à l'oxyde de nickel, les solutions les plus riches en anhydride borique donnent une émulsion, puis pour des teneurs croissantes d'oxyde alcalin on obtient successivement les borates $\text{B}^2\text{O}^3 - 2\text{NiO}$, $\text{B}^2\text{O}^3 - 3\text{NiO}$ et l'oxyde de nickel NiO . Si on considère les cristallisations correspondant aux courbes isothermes (fig. 11) comprises entre 850° et 950° on constate que l'oxyde de nickel ne se forme que dans les verres contenant au moins 35 à 40 molécules d'oxyde de sodium, c'est-à-dire pour des compositions voisines de celles où ces courbes changent de direction.

Les autres oxydes de forme XO , ont aussi leur solubilité fortement augmentée par l'adjonction d'alcali.

Solubilités des oxydes X^2O^3 .

Les solubilités de l'oxyde de chrome (fig. 12) et de l'alumine augmentent assez lentement avec la teneur en alcali. Il n'en est pas de même avec l'oxyde ferrique (75) dont la solubilité dans les verres boro-alcalins est beaucoup plus considérable.

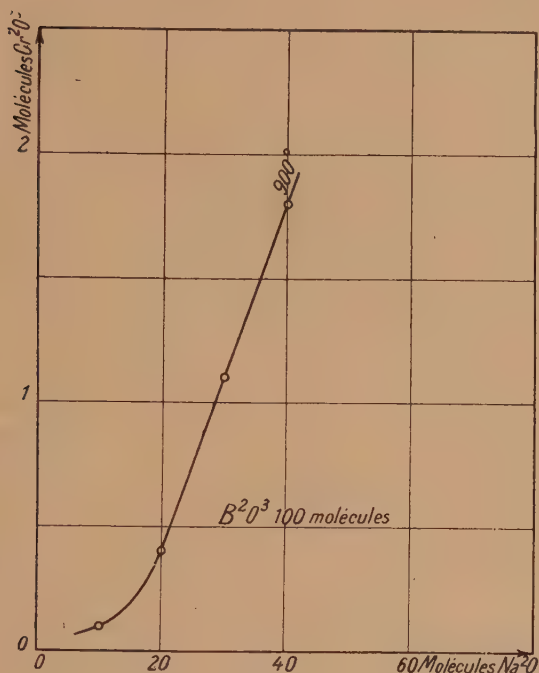


Fig. 12.

Solubilités des oxydes XO_2 .

La silice est très soluble dans les verres boro-alcalins, cette solubilité n'étant limitée pour une température donnée que par la forte viscosité des verres formés.

Les solubilités de l'oxyde de titane dans les verres borosodiques en fonction de la température et de la teneur du verre en alcali sont indiquées dans les courbes des figures 13 et 14.

On remarque (fig. 14) que la solubilité de TiO_2 augmente d'abord lentement avec la quantité d'oxyde de sodium, puis très rapidement entre 30 et 40 molécules de Na_2O pour 100 molécules B_2O_3 . Pour des teneurs supérieures en alcali

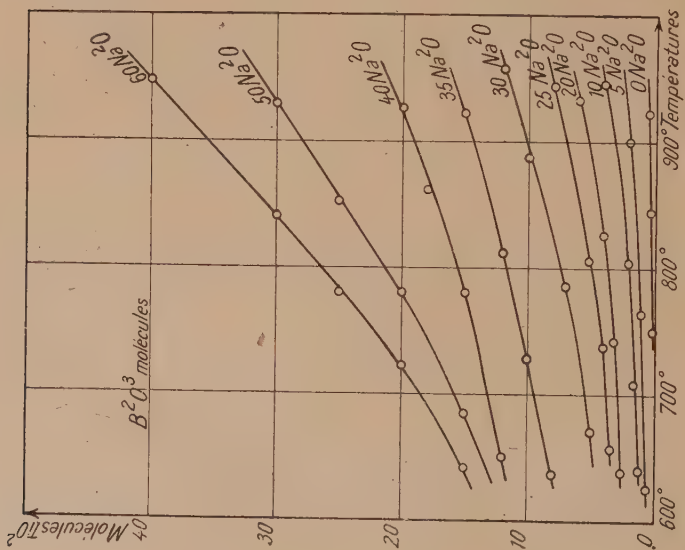


Fig. 13.

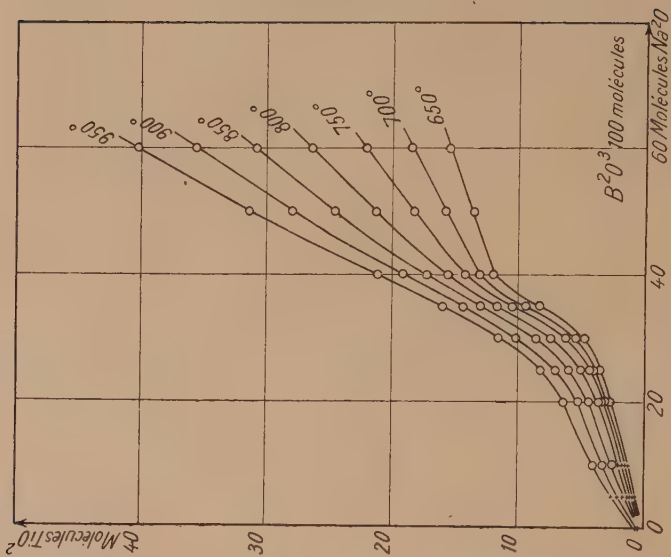


Fig. 14.

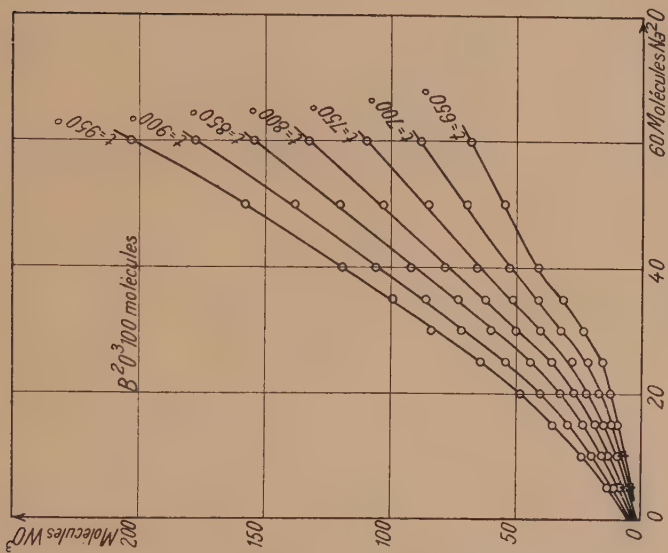


Fig. 16.

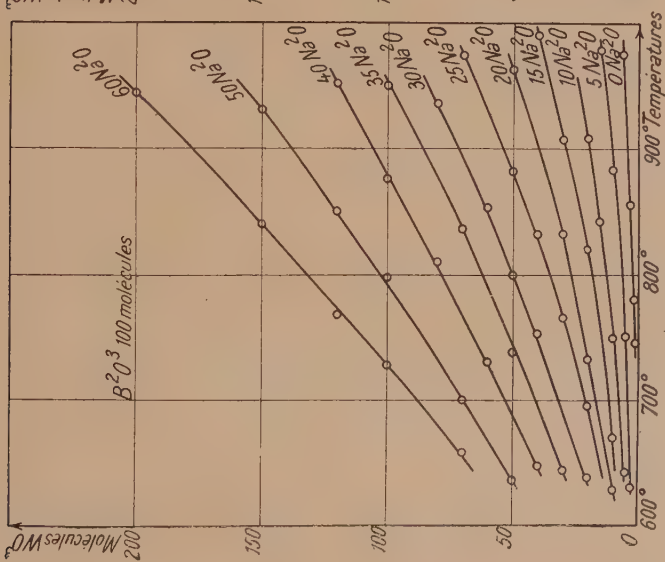


Fig. 15.

l'accroissement des quantités d'oxydes de titane dissoutes, redevient moins rapide. Ce phénomène très net pour les températures les plus basses étudiées (650°), l'est beaucoup moins lorsqu'on dépasse 800° . On obtient une cristallisation d'oxyde de titane TiO_2 dans tous les cas précédents.

Les solubilités des autres oxydes de la série : ZrO_2 , SnO_2 , ThO_2 , augmentent également avec la teneur en alcali. L'ordre établi au chapitre IV est rigoureusement conservé. Les solubilités de ces oxydes diminuent avec le poids moléculaire.

Ainsi le verre « $100 B_2O_3 - 50 Na_2O$ » dissout à 950° , environ 31 molécules d'oxyde de titane et seulement 6,5 molécules de bioxyde d'étain.

Solubilité des oxydes X_2O_5 , X_2O_3 et XO_2 .

Les courbes des figures 15 et 16 représentent les variations de solubilités de l'oxyde tungstique dans les verres borosodiques en fonction de la température et de la teneur en alcali. Les isothermes ont une forme analogue à celles obtenues pour les solubilités de l'oxyde de titane dans l'anhydride borique, toutefois les différentes parties de la courbe sont moins marquées; la dernière même disparaît au dessous de 800° . Les verres riches en anhydride borique laissent cristalliser de l'oxyde tungstique WO_3 (vert); pour des compositions voisines de celles où les courbes isothermes changent de direction (20 à 30 molécules Na_2O , pour 100 molécules B_2O_3), il apparaît du tungstate de sodium (blanc).

La solubilité des divers oxydes dans les verres boro-alcalins est donc d'un ordre de grandeur beaucoup plus élevé que dans l'anhydride borique pur.

**Solubilié dans les verres à base d'anhydride borique
contenant un des oxydes**

X^2O	Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O ,
XO	PbO ,
XO	MgO , CaO , MnO , FeO , CoO , NiO , CuO , ZnO , SrO , CdO , BaO ,
X^2O^3	La^2O^3 Ce^2O^3 .

Les oxydes Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O et PbO sont solubles en toutes proportions dans l'anhydride borique, à température élevée. Les autres oxydes ci-dessus ont leur solubilité limitée par la décantation d'une couche liquide (chap. III).

Solubilités des oxydes XO , X^2O^3 , XO^2 , X^3O^3 .

La solubilité de ces oxydes est plus considérable dans les verres ci-dessus que dans l'anhydride borique pur.

Les solutions des oxydes Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O se comportent en tant que solvant d'une façon analogue à celles contenant des oxydes alcalins.

L'adjonction d'oxyde XO (ou La^2O^3 , Ce^2O^3) à l'anhydride borique a pour effet d'augmenter considérablement la solubilité des autres oxydes basiques XO . Ainsi la courbe de la figure 17 exprime les résultats obtenus pour les solubilités à 875° , de l'oxyde de nickel dans les verres boriques à l'oxyde de plomb. A égalité de température et pour des compositions moléculairement semblables l'oxyde de nickel est plus soluble dans les verres boriques au plomb que dans les verres boro-alcalins. Il en est de même des divers oxydes XO .

Par contre les oxydes acides de formes XO^2 et X^3O^3 sont moins solubles dans les verres boriques contenant un oxyde XO que dans les verres boro-alcalins. Ainsi les verres « 100 B^2O^3 — 50 Na^2O » et « 100 B^2O^3 — 50 PbO » dissolvent à 850° respectivement 24 et 7 molécules d'oxyde de titane pour

100 molécules d'anhydride borique (100 molécules d'anhydride borique pur dissolvent à 850° environ 0,25 molécule de TiO_2).

Les solutions de certains oxydes XO et X_2O_3 peuvent donner par décantation deux couches liquides. Examinons

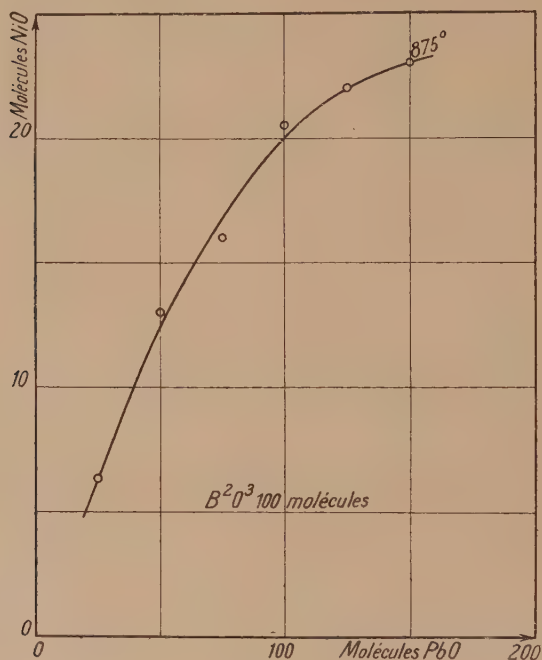


Fig. 17.

comment se répartissent les oxydes entre les deux couches liquides dans le cas où deux oxydes susceptibles de provoquer de telles séparations se trouvent dans le verre borique. L'étude porte sur le cas suivant :

Verres boriques contenant à la fois de la chaux et de la baryte (97). — Ces verres donnent deux couches liquides par décantation dans certaines limites de concentration et de

TABLEAU VI

	Composition globale		Composition de la couche supérieure		Composition de la couche inférieure		Rapport des nombres de molécules de chaux et de baryte			Rapport des nombres de molécules de baryte (B) ou de chaux (C) contenues dans les couches inférieures et supérieures p. 100 Ms BaO ₃	Proportion en poids de la couche inférieure
	en poids	en molécules	en poids	en molécules	en poids	en molécules	dans la composition globale	dans la couche supérieure	dans la couche inférieure		
B ² O ₃	0/0		0/0		0/0						0/0
BaO	81,95	100	92,65	100	69,6	100				B : 5,5	46,5
CaO	18,05	10	7,35	3,60	30,4	19,8					
	0,00	0									
B ² O ₃	82,9	100	93,8	100	70,4	100					
BaO	16,4	9	6,0	2,90	28,4	18,3	0,111	0,103	1,116	B : 6,3	46
CaO	0,67	1	0,23	0,30	1,20	2,12				C : 7,7	
B ² O ₃	83,9	100	94,85	100	71,5	100					
BaO	14,8	8	4,85	2,32	26,1	16,5	0,250	0,172	0,256	B : 7,1	47
CaO	1,35	2	0,31	0,40	2,43	4,2				C : 10,5	
B ² O ₃	85,4	100	96,2	100	73,0	100					
BaO	12,2	6,5	3,3	1,56	22,45	13,95	0,538	0,397	0,554	B : 8,9	46,5
CaO	2,4	3,5	0,48	0,62	4,55	7,72				C : 12,5	
B ² O ₃	86,9	100	97,1	100	74,7	100					
BaO	9,6	5	2,27	1,06	18,3	11,1	1,00	0,755	1,045	B : 10,5	45,5
CaO	3,5	5	0,63	0,80	7,0	11,6				C : 14,5	
B ² O ₃	88,5	100	97,7	100	75,65	100					
BaO	6,85	3,5	1,50	0,70	14,25	8,55	1,86	1,414	1,94	B : 12,2	42
CaO	4,65	6,5	0,78	0,99	10,1	16,6				C : 16,8	
B ² O ₃	90,2	100	98,25	100	76,4	100					
BaO	4,0	2	0,82	0,38	9,35	5,55	4,00	3,05	4,20	B : 14,6	37
CaO	5,8	8	0,92	1,16	14,25	23,2				C : 20,0	
B ² O ₃	91,4	100	98,6	100	77,0	100					
BaO	2,0	1	0,40	0,18	5,15	3,04	9,00	7,17	9,47	B : 16,9	33,5
CaO	6,6	9	1,02	1,29	17,85	28,8				C : 22,5	
B ² O ₃	92,55	100	98,85	100	77,95	100					
BaO	0,00	0									
CaO	7,45	10	1,13	1,42	22,05	35,1				C : 24,7	30

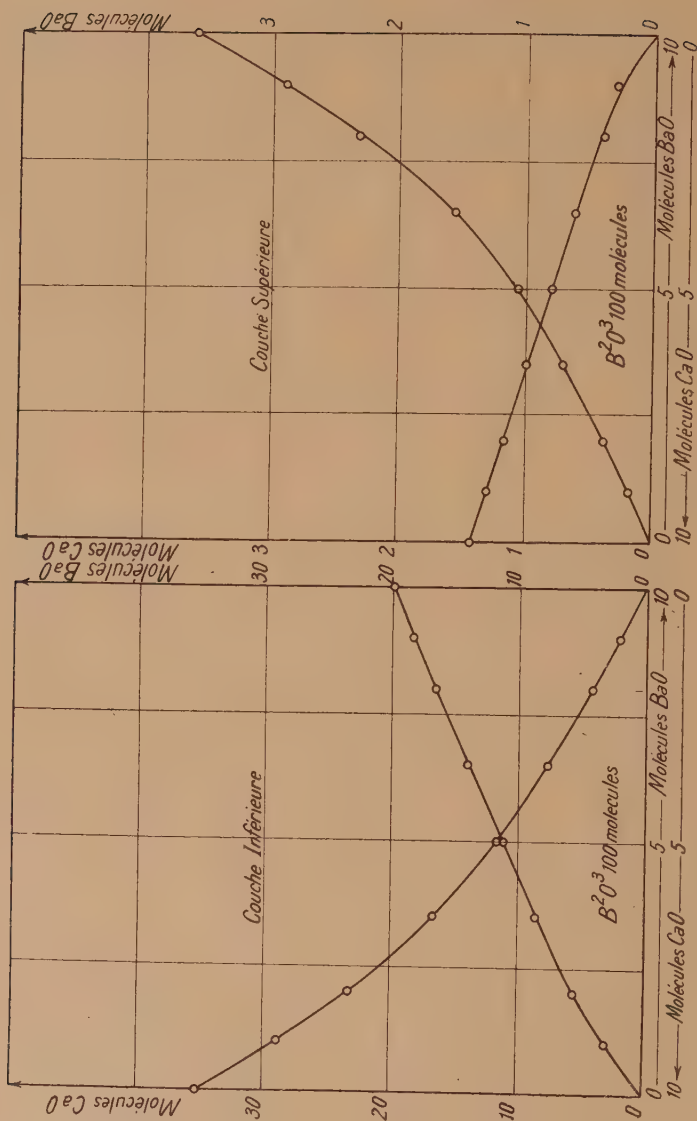


Fig. 19.

Fig. 18.

température, tout comme les verres boro-calciques et boro-barytiques (tableau VI).

Sur les courbes des figures 18 et 19 sont indiqués les résultats obtenus, à 1200° , avec des verres contenant pour 100 molécules d'anhydride borique, 10 molécules d'oxydes alcalino-terreux. En abscisse sont portés les nombres de molécules de chaux et de baryte pour 100 molécules d'anhydride borique, contenues dans les couches inférieures (fig. 18) et supérieures (fig. 19).

Soient A, I et S le rapport des nombres de molécules de chaux et de baryte, respectivement, dans le système global, dans la couche inférieures et dans la couche supérieure, on a dans tous les cas $I > A > S$.

L'addition de chaux aux verres à la baryte, augmente le rapport des nombres de molécules de baryte contenues dans les couches inférieures et supérieures, pour 100 molécules d'anhydride borique. L'inverse se produit pour le rapport des nombres de molécules de chaux lorsqu'on ajoute de la baryte aux verres à la chaux. Toutefois le premier rapport reste toujours un peu inférieur au second, pour un essai donné.

Lorsqu'on augmente ou diminue les quantités d'anhydride borique, les proportions totales de chaux et de baryte restant les mêmes, la relation précédente est conservée.

Par élévation de température on enrichit la couche supérieure en oxyde métallique et appauvrit la couche inférieure, mais I et S n'évoluent que lentement.

Solubilités des oxydes X^2O^5 et XO^3 .

La solubilité de ces oxydes est, pour certaine teneur des verres boriques en oxyde X^2O , XO , ou X^2O^3 précédents, inférieure à celle mesurée dans l'anhydride borique.

Ainsi à 1100° l'anhydride borique et le verre « 100 B^2O^3 — 2,09 Cu^2O » dissolvent respectivement 16,5 et

0,25 molécules d'anhydride tungstique pour 100 molécules d'anhydride borique. De même le verre « 100 B_2O_3 — 3,60 PbO » dissout à 1 100° 1,98 molécule d'anhydride tungstique pour 100 molécules d'anhydride borique (100 molécules d'anhydride borique pur dissolvant, à 1 100°, 16,5 molécules d'anhydride tungstique).

En ajoutant progressivement, à température constante, un des oxydes X^2O , XO ou X^2O^3 , de cette série, à l'anhydride borique, on constate que la solubilité des oxydes acides X^2O^5 ou XO^3 , décroît, passe par un minimum, puis augmente à nouveau.

Ceci explique la mise à part des oxydes Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O dans la classification du chapitre précédent.

Solubilités dans les verres à base d'anhydride borique contenant un des oxydes

X^2O^3 ;	Al^2O^3 , Cr^2O^3 , Fe^2O^3 , As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 ,
XO^2	SiO^2 , TiO^2 , ZrO^2 , SnO^2 , ThO^2 ,
X^3O^8	U^2O^8 .

Les solutions de ces divers oxydes dans l'anhydride borique sont de meilleurs solvants que l'anhydride borique pur.

Les oxydes As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 , solubles en toutes proportions dans l'anhydride borique entre 800° et 1 200°, ont des propriétés particulièrement intéressantes à cet égard. Ainsi la baryte est soluble en toutes proportions à 1 100° dans le verre « 100 B_2O^3 — 10 Sb^2O^3 ».

Sur le tableau VII ont été portés les résultats obtenus en ajoutant 10 molécules de silice, d'oxyde de titane ou une molécule d'oxyde d'uranium au verre « 100 B_2O^3 — 10 BaO » à 1 100°. A cette température ce verre donne normalement deux couches liquides par décantation. Lors de l'adjonction

TABLEAU VII

	Composition globale		Composition de la couche supérieure		Composition de la couche inférieure	Rapport des nombres de molécules d'oxyde XO^2 ou X^3O^3			Rapport des nombres de molécules de baryte contenues dans les couches inférieures et supérieures p. 100 Ms B^3O^3	Proportion en poids de la de couche inférieure o/o
	poids en o/o	en molé- cules	en poids o/o	en molé- cules	en poids o/o	en molé- cules	dans la compo- sition globale	dans la couche supé- rieure	dans la couche infé- rieure	
1) B^2O^3	81,95	100	93,19	100	68,3	100			6,35	45
BaO	18,05	10	6,81	3,32	31,7	21,1				
2) B^2O^3	76,55	100	77,8	100	63,1	100			2,0	11
BaO	16,85	10	16,2	9,45	25,7	18,5	1,00	0,95		
SiO^2	6,6	10	6,0	8,95	11,2	20,6				
3) B^2O^3	74,9	100	78,55	100	57,45	100			1,6	17
BaO	16,5	10	15,95	9,2	18,7	14,8	1,00	0,66		
TiO^2	8,6	10	5,5	6,1	23,85	36,2				
4) B^2O^3	74,6	100	82,9	100	70,75	100			2,4	71
BaO	16,4	10	9,7	5,3	19,15	12,3	0,10	0,14		
U^3O^8	9,0	1	7,4	0,74	10,1	1,18				

des oxydes précédents, on constate que la proportion de baryte augmente dans la couche supérieure et diminue dans la couche inférieure, on va donc vers une homogénéisation de la solution.

**Solubilités dans les verres à base
d'anhydride borique contenant un oxyde de forme
 X^2O^5 (P^2O^5 , V^2O^5) ou XO^3 (MoO^3 , WO^3).**

Les solutions des oxydes X^2O^5 et XO^3 dans l'anhydride borique sont des solvants inférieurs aux précédents. La solubilité des oxydes basiques X^2O et XO y est plus faible que dans l'anhydride borique pur.

En particulier, ces verres ne dissolvent pas toujours en toutes proportions, comme l'anhydride borique, les oxydes Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O et PbO . Ajoutés aux solutions à deux couches du type « 100 B^2O^3 — 10 BaO » les oxydes X^2O^5 et XO^3 provoquent une séparation plus nette de la baryte dans la couche inférieure (tableau XI, chapitre VI).

**Solubilités dans les verres alcalins à base de silice
d'anhydride phosphorique.**

L'augmentation des proportions d'oxydes alcalins détermine comme dans le cas des verres boriques, un considérable accroissement du pouvoir dissolvant des verres à base de silice ou d'anhydride phosphorique vis-à-vis des divers oxydes (Billy et Foëx, 75).

Ainsi, alors que l'oxyde de nickel est très peu soluble dans l'anhydride phosphorique les verres « 100 P^2O^5 — 50 Na^2O », « 100 P^2O^5 — 75 Na^2O » et « 100 P^2O^5 — 100 Na^2O » dissolvent à 900° respectivement 62, 90,5 et 121,5 molécules de NiO pour 100 molécules P^2O^5 .

L'adjonction d'oxyde de plomb ou d'oxyde alcalino-terreux à la silice et à l'anhydride phosphorique donne des résultats semblables.

Il existe certaines analogies entre les propriétés dissolvantes des verres alcalins et celles des solutions aqueuses alcalines.

Parmi les oxydes solubles, sans décomposition, dans les solutions aqueuses alcalines, on peut citer : MoO_3 , WO_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO . La plupart des oxydes acides se dissolvent donc dans ces solutions, alors que presque tous les oxydes basiques insolubles dans l'eau, y ont une solubilité très minime ou nulle. Toutefois le traitement préalable des oxydes, spécialement en ce qui concerne la température à laquelle ils ont été portés, a ici une influence beaucoup plus considérable, que dans le cas des verres.

Tous les oxydes ont une solubilité importante dans les verres alcalins. Toutefois les oxydes acides sont, en moyenne, plus solubles dans les verres que les oxydes basiques. D'une manière générale, le pouvoir dissolvant des verres basiques (alcalins ou autres) est beaucoup plus considérable que celui des solutions aqueuses correspondantes.

CHAPITRE V

SÉPARATIONS AU COURS DES REFROIDISSEMENTS ET RECUITS

Les variations de température sont susceptibles de provoquer au sein des masses vitreuses, des cristallisations (métaux, oxydes ou sels) des décantations de couches liquides ou encore des formations d'émulsions.

En ce qui concerne les formations cristallines, deux cas sont à envisager. Il est, en effet, possible d'obtenir des dévitrifications, soit en refroidissant lentement les verres préalablement portés à des températures supérieures à la température maximum de cristallisation, soit par recuit de verres à partir de températures inférieures à celle de leur point de transformation.

Mais les cristallisations obtenues dans ce dernier cas sont beaucoup moins belles que dans le premier. Le verre prend souvent ici un aspect opalescent ou coloré. Pour obtenir de belles cristallisations, il est nécessaire de se trouver dans la zone de grande vitesse de dévitrification, or pour l'atteindre par recuit, il est nécessaire de franchir d'abord la zone du maximum de pouvoir de cristallisation (fig. 1), ce qui provoque la formation d'un grand nombre de petits cristaux. Il n'en est pas de même dans le premier cas, où l'on a de gros cristaux, peu nombreux.

Suivant la viscosité du verre au moment des cristallisations les produits formés précipitent au fond du bain, viennent à la surface ou au contraire restent en suspension dans la masse vitreuse.

Pour les faibles quantités de verre traitées au laboratoire, le refroidissement naturel de la masse ne saurait être suffisant. J'ai donc opéré dans des fours, dont la température décroissait régulièrement et lentement, grâce à l'emploi du rhéostat automatique, décrit au chapitre II. Les vitesses de refroidissement, les plus faibles, ainsi obtenues, sont de 5° à l'heure. Malgré cela les dimensions des récipients ne permettent pas d'obtenir de très gros cristaux.

Cette méthode a été utilisée pour l'étude des dévitrifications produites dans les verres à base d'anhydride borique, contenant un ou deux constituants (chapitres III et IV).

Il se forme fréquemment au cours des refroidissements ou recuits, des verres boriques, des séparations par décantation de couches liquides, ou encore des émulsions (Guertler 30 à 33).

Séparations par décantations de couches liquides. — Les solutions boriques des oxydes de forme XO (sauf GIO et PbO) et des oxydes de terres cériques de forme X^2O^3 (La^2O^3 , Ce^2O^3 ...) donnent entre certaines limites de concentrations et de températures deux couches liquides, l'inférieure riche en oxyde métallique, la supérieure, au contraire, très pauvre en cet oxyde.

On obtient un phénomène analogue (chapitre VI) avec les solutions à base d'anhydride borique contenant d'une part un des oxydes basiques suivants : oxydes cuivreux Cu^2O , d'argent Ag^2O , de plomb PbO , ou un oxyde du paragraphe précédent, et d'autre part, de l'anhydride phosphorique, vanadique, molybdique ou tungstique.

Dans un grand nombre de cas les couches inférieures donnent au refroidissement des cristallisations. J'ai ainsi obtenu des borates métalliques, dont la teneur en anhydride borique se rapproche plus ou moins de celle de la couche prise dans son ensemble, tout en lui restant inférieure. Les couches inférieures de certains verres boriques, notamment, ont des compositions à peu près semblables à celles des

borates définis susceptibles d'y prendre naissance au refroidissement. Il en est en particulier ainsi pour les solutions dans l'anhydride borique des oxydes de lanthane La_2O_3 et de cérium Ce_2O_3 (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Composition en poids à 1200° de la couche inférieure		Composition en poids du borate $3\text{B}_2\text{O}_3 - \text{X}_2\text{O}_3$	
B_2O_3	40,4 0/0	B_2O_3	39,1 0/0
La_2O_3	59,6	La_2O_3	60,9
B_2O_3	39,7	B_2O_3	38,9
Ce_2O_3	60,3	Ce_2O_3	61,1

Dans le cas du système $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{Ag}_2\text{O}$ (tableau X), il est possible d'obtenir pour certaines teneurs globales des couches inférieures, dont la composition est très voisine de celle du métatungstate d'argent et qui donnent elles-mêmes au refroidissement des cristallisations de ce sel.

Tout peut s'expliquer de la façon suivante : les sels précédents très peu solubles dans l'anhydride borique au-dessous de températures élevées, ont un point de fusion assez bas. En fondant ils dissolvent une certaine quantité d'anhydride borique, et les solutions ainsi formées tombent au fond du récipient, si la viscosité est suffisamment faible (Ces sels ont, en effet, une densité toujours supérieure à celle de l'anhydride borique : densité 1,41 à 1200°). Au cours du refroidissement ultérieur la masse reste parfois vitreuse, la présence d'anhydride borique en excès empêchant la dévitrification ; souvent au contraire, le sel primitif cristallise enrobé dans une gangue vitreuse d'anhydride borique pur.

Emulsions dans les verres. — Au cours des refroidissements et recuits, on constate souvent que les verres ont pris un aspect laiteux et opalescent. Il en est en particulier ainsi

des couches supérieures données par les verres se séparant par décantation en deux couches liquides.

Si on examine au microscope, une coupe mince de la couche supérieure d'un verre boro-barytique de composition initiale « 100 B²O³ — 10 BaO » refroidi avec une vitesse de 200° à la minute entre 1200° et 300°, on aperçoit au sein de la masse vitreuse de petits globules transparents, d'aspect également vitreux, dont le diamètre varie entre 0 mm. 05 et 0 mm. 5; les globules les plus gros étant situés au voisinage de la surface de séparation des deux couches.

Les globules se distinguent nettement du reste de la masse par la différence des indices de réfraction. L'observation en lumière polarisée n'indique pas de formation cristalline. Il a été possible de les isoler, en attaquant la masse précédente, pendant trois heures par de l'alcool éthylique bouillant. La gangue vitreuse se dissout sans laisser d'autres résidus que les globules cherchés, inattaqués; il est toutefois très long d'enlever les dernières traces de verre borique attachées à ces derniers.

La partie vitreuse qui enrobe les globules est constituée par de l'anhydride borique pur. Si par suite d'un refroidissement rapide la masse vitreuse contient encore de la baryte, elle n'est pas soluble dans l'alcool éthylique.

Les globules se dissolvent facilement dans l'eau pure ou acidulée. Leur composition moyenne est de : B²O³ 70,8 o/o, BaO 29,2 o/o, ou en molécules « 100 B²O³ — 18,7 BaO » (résultats assez voisins de ceux que donnent la couche inférieure correspondante à 1200° : B²O³ 69,6 o/o, BaO 30,4 o/o, ou en molécules « 100 B²O³ — 19,8 BaO »). Enfin leur spectre de diffraction de rayons X n'indique aucune formation cristalline.

Il est possible d'obtenir des verres opalescents avec des traces de baryte (0,01 à 0,1 o/o, en poids) si toutefois le refroidissement n'est pas trop rapide.

Les couches supérieures des différents verres se séparant

par décantation en deux couches, forment également au refroidissement, des globules possédant des caractéristiques analogues aux précédentes. On constate toujours en particulier que la solubilité dans l'anhydride borique, des oxydes donnant lieu à ce phénomène devient nulle, pour une température supérieure à celle du point de transformation du verre considéré. Toutefois suivant leur composition et la vitesse de refroidissement les globules peuvent soit rester vitreux, soit se dévitrifier.

Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante : Lorsque, par suite de la baisse de température, la viscosité de la solution devient suffisamment grande, la décantation de la partie séparée, riche en oxyde métallique, devient impossible. Cette dernière se rassemble donc sous forme de globules, restant en suspension dans la masse vitreuse, de plus en plus petits à mesure que la viscosité augmente. Il s'agirait donc d'une *émulsion* stabilisée par la vitrification.

On obtient des émulsions semblables au cours du refroidissement de certains verres ne donnant pas deux couches liquides, par suite de la trop grande viscosité de la masse aux températures où se produisent les séparations. Nous avons constaté ainsi que les verres boro-molybdiques, riches en anhydride borique, donnent un peu au-dessus du point de fusion de cet oxyde (795°), des globules formés par de l'anhydride molybdique ne contenant que 1 ou 2 o/o d'anhydride borique. Les verres boriques contenant moins de 45 o/o d'oxyde de plomb PbO environ et les solutions dans l'anhydride borique, d'oxyde de thallium Tl_2O et d'une quantité suffisante d'oxydes de forme X^2O^5 ou XO^3 , donnent également des émulsions.

Il est fréquent d'obtenir au cours du refroidissement de certaines solutions d'oxydes dans l'anhydride borique, des aspects troubles semblables à première vue aux précédents, qui ne sont pas dus à la formation d'émulsions, mais bien à une suspension de cristaux de très petites dimensions,

comme le révèle l'examen microscopique. Ainsi les solutions dans l'anhydride borique des oxydes de forme XO^2 (TiO^2 , ZrO^2 , Sn^2O , ThO^2) donnent des résultats de ce genre.

Les séparations par décantation de couches liquides et les formations d'émulsions au sein des verres fondus ne seraient donc que deux aspects d'un même phénomène, se produisant à des températures différentes, pour des viscosités différentes.

On peut comparer ces séparations liquides aux séparations cristallines qui, suivant leur densité et la viscosité du verre, tombent au fond ou restent suspendus dans la masse. Du reste ces formations liquides seraient constituées par un corps défini (oxyde ou sel) tenant en solution des quantités plus ou moins grandes d'anhydride borique.

CHAPITRE VI

SÉPARATIONS PROVOQUÉES A TEMPÉRATURES DÉTERMINÉES PAR L'ADJONCTION D'UN NOUVEL OXYDE

Il a déjà été noté précédemment, que l'adjonction de certains oxydes (oxydes de forme XO , sauf GIO et PbO , oxydes La^2O^3 , Ce^2O^3) à l'anhydride borique fondu, a pour effet de provoquer la séparation, par décantation, de la solution en deux couches liquides.

Examinons ici l'action des oxydes acides de formes X^2O^5 (anhydrides phosphorique et vanadique) et XO^3 (anhydrides molybdique et tungstique) sur les solutions des divers oxydes basiques dans l'anhydride borique. J'ai résumé sur le tableau IX les résultats qualitatifs ainsi obtenus.

A. — Influence de l'adjonction des oxydes de forme X^2O^5 ou XO^3 aux verres à base d'anhydride borique contenant un des oxydes : Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O .

Les résultats quantitatifs obtenus à 1100° sont groupés dans le tableau X.

Dans tous les cas, les couches supérieures ont au refroidissement un aspect émulsionné, semblable à celui donné par les verres examinés au chapitre précédent. Très riches en anhydride borique, elles renferment moins d'oxyde en X^2O que le verre primitif, mais contiennent en outre une quantité relativement faible d'oxyde acide,

TABLEAU IX

		Aspect des solutions des oxydes ci-contre dans l'anhydride borique, aux températures élevées	Phénomènes susceptibles d'être provoqués par l'adjonction des oxydes de formes X^2O^3 (P^2O^5 , V^2O^5) et XO^3 (MoO^3 , WO^3) aux solutions précédentes (a)
X^2O	Oxydes alcalins (Li^2O , Na^2O , K^2O , Rb^2O , Cs^2O)	Solution homogène	Aucune séparation
	Cu^2O , Ag^2O	id.	Décantation d'une couche liquide
	Tl^2O	id.	Emulsion au re- froidissement
XO	MgO , CaO , MnO , FeO , CoO , NiO , CuO , ZnO , SrO , CdO , BaO	Solution homogène ou 2 couches li- quides (possibili- tés d'émulsion au refroidissement)	Décantation d'une couche liquide ou accentuation de la séparation en deux couches liquides
	PbO	Solution homogène (possibilités d'é- mulsion au refroi- dissement)	Décantation d'une couche liquide
X^3O^3	La^3O^3 , Ce^3O^3	Solution homogène ou 2 couches li- quides (possibili- tés d'émulsion au refroidisse- ment)	Décantation d'une couche liquide ou accentuation de la séparation en deux couches liquides
(a) Il est nécessaire pour cela que la concentration en oxyde X^2O , XO ou X^2O^3 ne dépasse pas une certaine valeur, et que la teneur en oxyde X^2O^3 ou XO^3 soit suffisante.			

Si l'on compare les couches supérieures données par les systèmes « $100 \text{ B}^2\text{O}^3 - 20 \text{ Cu}^2\text{O} - 20 \text{ WO}^3$ » et « $100 \text{ B}^2\text{O}^3 - 20 \text{ Ag}^2\text{O} - 20 \text{ WO}^3$ » on voit que la première est beaucoup moins riche en oxyde cuivreux que la seconde en oxyde d'argent. Remarquons encore que l'adjonction d'anhydride phosphorique au verre « $100 \text{ B}^2\text{O}^3 - 10 \text{ Ag}^2\text{O}$ » appauvrit plus ce dernier en oxyde d'argent, que ne le ferait une quantité équivalente d'oxyde tungstique.

Les couches inférieures par contre contiennent peu d'anhydride borique.

Les verres boriques à l'argent traités par l'oxyde tungstique laissent décanter des couches inférieures spécialement pauvres en anhydride borique. Dans tous les cas il y a au refroidissement formation de métatungstate d'argent WO^3Ag^2 dans ces couches. Nous avons identifié ce sel, en comparant le spectre de diffraction de rayons X de la masse pulvérisée avec celui d'un métatungstate d'argent préparé directement. En outre dans les verres riches en anhydride tungstique, comme le numéro 6 du tableau X l'oxyde WO^3 précipite également. Dans les essais numéros 3 et 5 la composition de la couche inférieure est voisine de celle du métatungstate d'argent. Tout se passe donc comme s'il y avait à 100° une précipitation de ce sel fondu, qui dissoudrait une petite quantité d'anhydride borique et d'un des autres constituants (Ag^2O ou WO^3 suivant le cas).

Les mêmes remarques s'appliquent à tous les verres boriques contenant de l'oxyde cuivreux ou de l'oxyde d'argent, traités par les anhydrides molybdique ou tungstique. Les couches inférieures formées par l'adjonction d'anhydride phosphorique ne donnent pas, en général, de cristallisation.

L'adjonction d'oxydes de formes X^2O^5 et XO^3 provoque donc une diminution de la teneur en oxyde cuivreux ou oxyde d'argent des verres précédents. Cet appauvrissement sera d'autant plus considérable que la quantité d'oxyde ajoutée sera plus grande,

TABLEAU X

	Composition globale		Composition de la couche supérieure		Composition de la couche inférieure		Rapport des nombres de molécules d'oxyde acide et d'oxyde en X^2O			Rapport des nombres de molécules d'oxyde en X^2O contenues dans les couches inférieures et supérieures p 100 Ms B^2O^3	Proportion en poids de la couche inférieure o/o
	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	dans la composition globale	dans la couche supérieure	dans la couche inférieure		
1) B^2O^3 Cu^2O WO^3	57,3 23,6 19,1	100 20 10	95,13 4,98 0,79	100 2,09 0,25	14,6 45,3 40,1	100 151,0 82,4	0,50	0,12	0,55	72	47
2) B^2O^3 Cu^2O WO^3	48,1 19,8 32,1	100 20 20	96,56 2,25 1,19	100 1,13 0,37	6,4 34,5 59,1	100 262 277	1,00	0,33	1,06	232	54
3) B^2O^3 Ag^2O WO^3	33,4 44,4 22,2	100 40 20	46,5 41,3 12,2	100 26,6 7,9	3,9 49,3 46,8	100 380 360	0,50	0,30	0,95	14	30
4) B^2O^3 Ag^2O WO^3	42,5 28,5 28,6	100 20 20	72,1 18,9 9,0	100 7,9 3,7	3,3 41,3 55,4	100 407 545	1,00	0,47	1,34	52	43
5) B^2O^3 Ag^2O WO^3	23,1 38,4 38,5	100 50 50	63,6 22,5 13,9	100 10,6 6,6	2,3 45,8 51,9	100 598 677	1,00	0,62	1,13	56	66
6) B^2O^3 Ag^2O WO^3	33,4 22,2 44,4	100 20 40	75,8 10,3 13,9	100 4,1 5,5	2,9 30,5 66,6	100 316 689	2,00	1,34	2,18	77	59
7) B^2O^3 Ag^2O $P^{2(2)}$	48,2 32,1 19,7	100 20 20	93,00 3,08 3,92	100 1,00 2,07	18,9 51,4 29,7	100 81,7 77,0	1,00	2,07	0,94	82	60

Le rapport des nombres de molécules d'oxyde en X^2O contenues dans les couches inférieures et supérieures, pour cent molécules d'anhydride borique, caractérise, dans chaque cas, le « pouvoir séparateur » de la quantité d'oxyde acide en X^2O^5 ou XO^3 correspondante. On constate que ce pouvoir séparateur est plus grand dans le cas des verres boriques à l'oxyde cuivreux, que dans celui des verres à l'oxyde d'argent.

L'adjonction des oxydes acides précédents aux verres boriques au thallium, fondus, ne provoque pas la décantation d'une couche inférieure. Tout se passe comme si le pouvoir séparateur était dans ce cas égal à zéro. Au refroidissement, lorsque les proportions d'oxyde acide sont suffisantes, on obtient une émulsion. Cette dernière propriété différencie nettement les verres boriques au thallium de ceux contenant des oxydes alcalins.

On remarque que dans les verres boriques contenant la même quantité d'un oxyde en X^2O^5 ou XO^3 la solubilité des oxydes en X^2O de cette série (Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O), va à 1 100° en croissant dans l'ordre des poids moléculaires. Le moins soluble est l'oxyde cuivreux, le plus soluble est l'oxyde de thallium.

**B. — Influence de l'adjonction
des oxydes de forme X^2O^5 ou XO^3
aux verres à base d'anhydride borique
contenant un oxyde XO .**

Sur le tableau XI sont exprimés les résultats obtenus à 1 100° avec les verres boriques à la baryte.

On constate que l'adjonction d'oxydes en X^2O^5 ou XO^3 à ces verres accentue beaucoup la séparation en deux couches liquides. La teneur en baryte diminue dans la couche supérieure, tandis qu'elle augmente dans la partie inférieure.

TABLEAU XI

	Composition globale		Composition de la couche supérieure		Composition de la couche inférieure		Rapport des nombres de molécules d'oxyde acide et de baryte			Rapport des nombres de molécules de baryte contenues dans les couches inférieures et supérieures pour 100 Ms B_2O_3	Proportion en poids de la couche inférieure
	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	dans la composition globale	dans la couche supérieure	dans la couche inférieure		
1) B_2O_3 BaO	81,95 18,05	100 10	93,19 6,81	100 3,32	68,3 31,7	100 21,1				6,35	45
2) B_2O_3 BaO P_2O_5	75,6 16,7 7,7	100 10 5	94,66 2,87 2,47	100 1,38 1,28	47,2 37,2 15,6	100 35,8 16,2	0,50	0,93	0,45	26	40
3) B_2O_3 BaO P_2O_5	70,2 15,5 14,3	100 10 10	94,07 1,50 4,43	100 0,72 2,31	27,7 39,8 32,5	100 65,2 57,5	1,00	3,21	0,88	91	36
4) B_2O_3 BaO WO_3	64,4 14,2 21,4	100 10 10	89,76 2,95 7,29	100 1,49 2,44	33,3 28,0 38,7	100 38,2 34,9	1,00	1,64	0,91	26	44

Le rapport des nombres de molécules de baryte contenues dans les couches inférieures et supérieures, pour 100 molécules d'anhydride borique, croît par conséquent beaucoup : il passe, en effet, de 6,35 pour le système « 100 B_2O_3 — 10 BaO » à 91 pour celui « 100 B_2O_3 — 10 BaO — 10 P_2O_5 ». Dans ce cas encore à égalité de molécules le pouvoir séparateur de l'anhydride phosphorique est supérieur à celui de l'anhydride tungstique.

Les solutions dans l'anhydride borique des autres oxydes de forme XO, donnent lieu à des phénomènes semblables, avec des couches supérieures de plus en plus riches en

anhydride borique à mesure que le poids moléculaire de l'oxyde diminue.

Examinons enfin le cas de l'oxyde de plomb (tableau XII).

Ces derniers résultats sont assez semblables à ceux obtenus avec les verres boriques contenant de la baryte. Toute-

TABLEAU XII

	Composition globale		Composition de la couche supérieure		Composition de la couche inférieure		Rapport des nombres de molécules d'oxyde acide et d'oxyde de plomb			Rapport des nombres de molécules d'oxyde de plomb contenues dans les couches inférieures et supérieures pour 100 Ms B ² O ³	Proportions en poids de la couche inférieure o/o
	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	en poids o/o	en molécules	dans la composition globale	dans la couche supérieure	dans la couche inférieure		
1) B ² O ³	65,6	100	90,58	100	26,1	100					
PbO	21,0	10	3,57	1,23	48,6	58,0	1,00	2,58	0,82	47	39
P ² O ⁵	13,4	10	5,85	3,17	25,3	47,5					
2) B ² O ³	63,2	100	80,73	100	39,1	100					
PbO	20,3	10	7,93	3,07	38,1	30,4	1,00	1,75	0,73	10	42
V ² O ⁵	16,5	10	11,34	5,38	22,8	22,3					
3) B ² O ³	65,5	100	89,15	100	14,7	100					
PbO	21,0	10	6,73	2,36	51,6	110	1,00	0,94	1,01	46	32
MoO ³	13,5	10	4,12	2,23	33,7	111					
4) B ² O ³	60,5	100	84,64	100	12,0	100					
PbO	19,4	10	9,78	3,60	37,7	98	1,00	0,55	1,29	27	33
WO ³	20,1	10	5,58	1,98	50,3	126					
5) B ² O ³	43,3	100	77,1	100	9,4	100					
PbO	27,8	20	14,9	6,0	40,1	133	1,00	0,52	1,21	22	50
WO ³	28,9	20	8,0	3,1	50,5	161					
6) B ² O ³	38,0	100	60,4	100	11,7	100					
PbO	36,6	30	28,3	14,6	46,7	125	0,67	0,38	0,85	8,6	45
WO ³	25,4	20	11,3	5,6	41,6	107					

fois si l'on compare les systèmes 3 et 4 du tableau XI avec les systèmes 1 et 4 du tableau XII, de compositions initiales semblables, on constate que les couches supérieures données par les verres au plomb sont plus riches en oxyde de forme XO.

A égalité de molécules, le pouvoir séparateur de l'anhydride phosphorique (tableau XII, essai n° 1) est supérieur à celui de l'anhydride vanidique (n° 2). La même remarque s'applique dans l'ordre aux anhydrides molybdique (n° 3) et tungstique (n° 4); cependant la différence est ici moins marquée.

Au refroidissement les couches supérieures formées par les verres des tableaux XI et XII donnent une émulsion. Les couches inférieures obtenues avec les anhydrides phosphorique et vanadique sont vitreuses. Celles qui se forment avec les anhydrides molybdique ou tungstique laissent déposer des formations cristallines. Nous avons identifié, ainsi, grâce à des spectres de diffraction de rayons X, la présence de métatungstate de plomb « WO_4Pb » dans les couches inférieures des verres numéros 4, 5 et 6 du tableau XII.

Il est bien à noter que seuls les oxydes acides précédents de forme X^2O^5 ou XO^3 ont une telle action. On n'obtient rien de semblable avec l'oxyde d'uranium U^3O^8 ; les oxydes de forme XO^2 (silice SiO^2 , oxyde de titane TiO^2 , oxyde d'étain SnO^2 , etc...) ou ceux de forme X^2O^3 (anhydride arsénieux As^2O^3 , antimonieux Sb^2O^3 , etc...).

Les solutions boriques des oxydes alcalins ne donnent, sous l'action des oxydes X^2O^5 ou XO^3 , aucune séparation. Il y a là une analogie frappante avec ce qui se passe par voie aqueuse, où les alcalis en solution ne donnent pas de précipité par adjonction d'oxydes acides (P^2O^5 , V^2O^5 , MoO^3 , WO^3) alors qu'il est facile de former dans l'eau les sels correspondants d'argent ou de plomb.

CHAPITRE VII

APPLICATION DES MESURES DE CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES ET DE DENSITÉS A L'ÉTUDE DES SÉPARATIONS DANS LES VERRES

Les études d'équilibre entre les verres et les diverses phases cristallines ou liquides susceptibles d'y prendre naissance s'effectuent ordinairement par trempe. On saisit ainsi l'état existant à température élevée.

Ce procédé est souvent pratique lorsqu'on étudie les séparations s'effectuant au cours des variations de température, dans un verre de composition déterminée. Il est, en effet, nécessaire pour obtenir des résultats convenables, d'opérer sur de petites quantités, en étudiant le verre sous forme de perles par exemple. Par contre les études par trempe, des séparations produites à température constante, par variation progressive de la composition du verre, sont peu commodes, par suite de la discontinuité de la méthode.

L'analyse thermique donne des indications sur les séparations se produisant au sein des verres fondus au cours des variations de température, mais son emploi n'est guère possible dans le cas précédent.

J'ai donc cherché à utiliser les variations des conductibilités électriques et de densités des verres, au cours des changements de température ou de composition. Les résultats ainsi obtenus ont donné de précieuses indications sur les séparations produites aux températures élevées.

Utilisation des mesures de conductibilités électriques.

D'assez nombreuses déterminations de conductivités de sels fondus ont été effectuées, principalement sur les chlorures et nitrates. Citons les travaux de Foussereau (76), Poincaré et Bouty (77), Poincaré (78), Lorentz (79), Lorentz et Kalmus (80), Arndt (81), Arndt et Gessler (82) et ceux, plus récents, de Spitzin et Tsherpneff (83).

Les études de conductibilités de verres, aux températures élevées, sont peu nombreuses. Rasch et Hinrichsen (84) ont trouvé que les résistivités électriques des verres variaient avec la température T suivant la formule $\log R = \frac{A}{T} + B$, où A et B sont des constantes spécifiques des verres. Mac Dowell et Begemann (85) montrent qu'au point de transformation la courbe de résistivité change brusquement de direction. Zschtschukarew et Müller (86), Spaght et Clark (87) ont établi les conductivités des verres boro-sodiques vers 200°-350°.

En opérant à plus haute température, Arndt et Gessler (82) ont déterminé les conductivités χ de l'anhydride borique pur fondu ($\chi = 0,210 \times 10^{-4}$ à 900° et $\chi = 0,544 \times 10^{-4}$ à 1 034°), Arndt (88) a étudié vers 1 000° les conductivités de solutions de métaphosphate de sodium de diverses concentrations, dans l'anhydride borique, il trouve que le produit de la viscosité des verres par leurs conductivités moléculaires est constant. Fulda (89) a établi les conductibilités du verre de Thuringe entre 300° et 1200° et constate que lorsque le verre est liquide sa résistance ne varie plus que faiblement avec la température. Citons enfin les travaux récents de Ievstropiev (91) sur la conductibilité de verres fondus, entre 600° et 1 400° et ceux de Volarovitch et Tolstoï (92) portant sur des mesures simultanées de conductibilité et de viscosité. Ces derniers auteurs constatent que les cristallisations rapides provoquent des dis-

continuités dans les courbes de conductibilité établies en fonction de la température.

Appareillage. — Dans un creuset réfractaire (fig. 20) sont placées deux paires d'électrodes à des niveaux différents, dis-

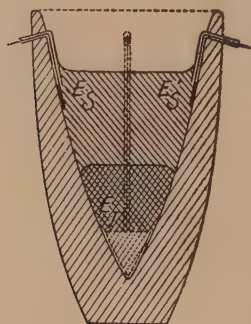


Fig. 20.

posées à des hauteurs telles que, pour les bains comportant deux couches liquides non miscibles, une des paires au moins se trouve baignée par une seule des solutions. Les électrodes supérieures rectangulaires (20 mm. $\times$ 5 mm.) sont soudées chacune à un fil de platine, de diamètre 0 mm. 7, passant dans un trou situé dans le haut de la paroi du creuset. Ces fils sont protégés par des tubes

réfractaires et servent à la fois de conducteur du courant et de support d'électrode.

Les électrodes inférieures (on ne voit sur la figure 20 qu'une seule de ces électrodes E_1) placées aussi près que possible du fond du creuset, sont soudées de la même façon à des fils de platine conducteurs du courant. Chaque électrode a une forme qui est approximativement celle d'un triangle isocèle de 9 mm. de base, et de 7 mm. de hauteur.

Les conductibilités sont mesurées au moyen du montage de Kohlrausch en mettant en circuit, à l'aide d'un inverseur, un couple d'électrodes ou l'autre.

J'ai d'abord cherché l'influence de la composition des verres sur les conductibilités mesurées par le procédé ci-dessus, en utilisant une seule paire d'électrodes.

L'anhydride borique pur fondu, comme la silice ou l'eau, a une faible conductivité électrique. La résistance élevée de l'anhydride borique fondu est due pour une part à sa grande viscosité, [Arndt (93)]. Si, à température constante, on ajoute à l'anhydride borique des quantités progressives d'un oxyde

de forme X^2O , on constate une augmentation de la conductibilité, d'abord relativement lente pour les proportions d'oxydes basiques comprises entre 0 et quelques molécules pour 100 molécules d'anhydride borique, puis très rapide; enfin pour les teneurs en alcali les plus élevées, on constate un ralentissement progressif de cet accroissement.

L'ordre de grandeur des résistivités des verres « 100 B^2O^3 — 50 X^2O » à 1100° est de 2 ohms-cm.

Les solutions boriques d'oxyde de plomb donnent des résultats analogues, mais les conductibilités observées sont moins élevées. Les autres oxydes de forme XO , donnent entre certaines limites de concentration deux couches liquides, toutefois ces verres sont également d'autant plus conducteurs qu'ils contiennent plus d'oxyde métallique.

L'adjonction d'anhydrides de formes X^2O^5 et XO^3 augmente relativement peu la conductibilité mesurée, ce qui semble être en relation avec la viscosité de ces solutions.

J'ai employé (90) les variations de conductibilités électriques pour déceler les décantations de couches liquides se produisant au sein des verres fondus. Dans bien des cas même il a été possible de tirer de ces essais des indications concernant la composition de la partie précipitée. Voici deux exemples d'études de ce genre :

A. — *Étude des solutions boro-barytiques à 1200° .*

Les courbes de la figure 21 représentent les valeurs α de nombres proportionnels aux conductibilités mesurées dans les conditions de l'expérience, avec les électrodes inférieures et supérieures, en fonction du nombre de molécules de baryte, pour 100 molécules d'anhydride borique, contenues au total dans l'essai.

Pour de faibles quantités de baryte, la solution étant homogène, les conductibilités mesurées par les deux paires d'électrodes, ont été ramenées à la même valeur, à l'aide de

coefficients, qui resteront les mêmes jusqu'à la fin de l'expérience (I et S sont les valeurs de α , pour les couches inférieures et supérieures).

Les courbes ainsi obtenues se confondent jusque vers 3,5 molécules de baryte. La conductibilité I augmente alors rapidement, ce qui indique la décantation d'une solution riche en baryte (très conductrice ainsi que nous l'avons vu), puis elle se stabilise peu à peu, les électrodes E_i , E'_i , étant couvertes par la couche inférieure. La conductibilité S

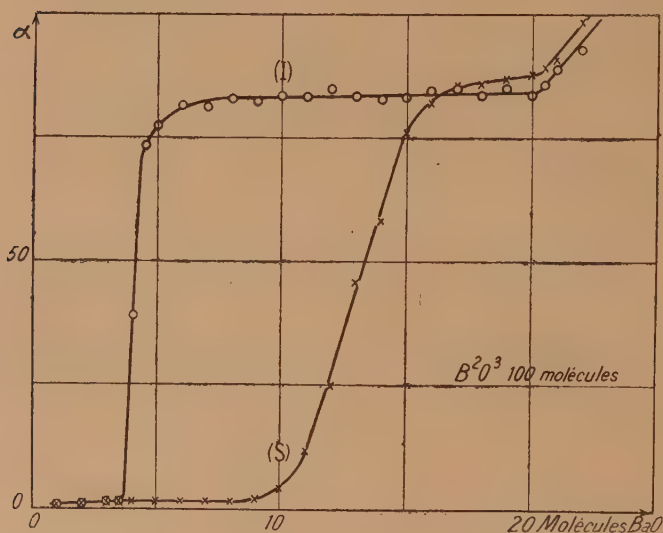


Fig. 21.

d'abord à peu près constante, augmente ensuite rapidement, la solution inférieure submergeant les électrodes E_s , E'_s .

La quantité de baryte croissant encore, la conductibilité S se stabilise, en rejoignant à peu près la conductibilité I. Enfin vers 20 molécules de baryte, les conductibilités I et S augmentent rapidement, la solution devenue homogène s'enrichissant en baryte.

D'après cela il est aisé de déduire que la composition, à 1200°, de la couche supérieure donnée par les mélanges convenables de baryte et d'anhydride borique est en molécules « 100 B²O³ — 3,5 BaO » et que la couche inférieure, obtenue dans les mêmes conditions, a pour teneur « 100 B²O³ — 20 BaO ». Ces résultats sont voisins de ceux donnés par l'analyse des verres trempés (« 100 B²O³ — 3,6 BaO » et « 100 B²O³ — 19,8 BaO »).

Chaque fois qu'un système formé de deux oxydes, donne par décantation deux couches liquides, il est possible par cette méthode de déterminer la composition de ces couches.

B. — *Étude des séparations*
se produisant au sein des verres boriques
à l'oxyde d'argent,
par addition d'anhydride tungstique à 100°.

Soit la solution initiale, formée par 100 molécules d'anhydride borique et 20 molécules d'oxyde d'argent. Par la même méthode que précédemment nous avons établi les courbes de la figure 22 en portant les valeurs α' , de nombres proportionnels aux conductibilités, en fonction du nombre de molécules d'anhydride tungstique, pour 100 molécules d'anhydride borique, contenues au total dans l'essai.

Par addition progressive d'anhydride tungstique, les conductibilités I et S, augmentent d'abord lentement, par suite de la dissolution de cet oxyde dans le verre fondu ; puis à partir de 7,5 molécules d'anhydride tungstique, on constate un rapide accroissement de I, par suite de la décantation d'une solution riche en oxydes métalliques. Une fois les électrodes E₁, E'₁ recouvertes par la couche inférieure, la conductibilité I se stabilise. La conductibilité S décroît lentement par addition d'anhydride tungstique à la solution « 100 B²O³ — 20 Ag²O — 7,5 WO³ ». Cela est dû à un

appauvrissement de la solution primitive en oxyde d'argent.

L'examen des courbes précédentes montre que la solubilité de l'anhydride tungstique dans le verre « 100 B^2O^3 — 20 Ag^2O », à 1100°, est de 7,5 molécules pour 100 molécules d'anhydride borique. Il est ainsi possible de déceler d'une part la séparation d'une couche liquide se produisant à 1100° au sein des verres boriques à l'oxyde d'argent, fondus, par

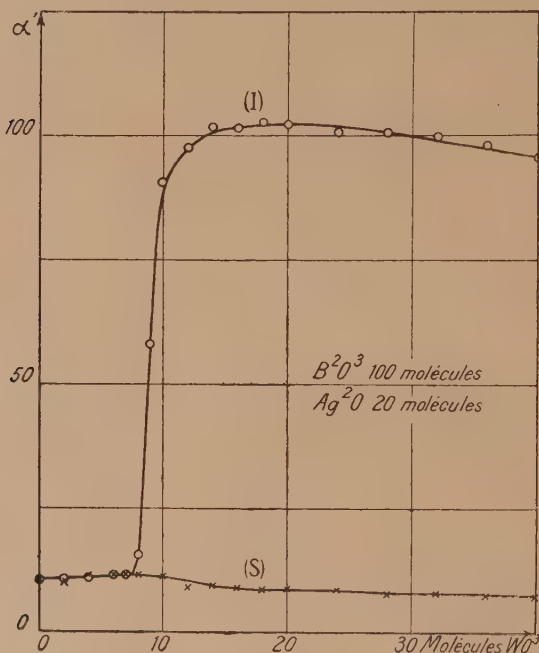


Fig. 22.

addition d'anhydride tungstique et d'autre part l'abaissement progressif de la teneur en oxyde d'argent du verre primitif en fonction de la quantité d'anhydride tungstique ajoutée. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà obtenus.

Les divers systèmes à 3 constituants examinés au chapitre précédent donnent des résultats analogues.

Utilisation des mesures de densités.

Il a été effectué peu de mesures de densité des verres à haute température. Arndt et Gessler (94) ont établi la densité de l'anhydride borique jusqu'à 1100°. Washburn, Shelton et Libmann (95) ont étudié, à ce point de vue, les verres sodocalciques à base de silice. Plus récemment Hanlein (96) a examiné les variations de densité de verres industriels complexes en fonction de la température.

Dispositif. — J'ai utilisé la méthode de poussée en pesant une sphère de platine, plongée d'abord dans l'air puis dans le verre fondu.

La sphère est accrochée au plateau d'une balance par l'intermédiaire d'un long fil en platine de 0 mm. 2 de diamètre. La balance est placée sur une pailleasse, percée d'un trou, pour le passage du fil, tandis que le verre est chauffé en creuset de platine, dans un four vertical posé sur le sol. Des écrans en carton d'amiante protègent la balance contre les échauffements et une plaque métallique uniformise la température.

Le volume de la boule de platine est mesuré à froid par immersion, à température connue, dans de l'eau distillée préalablement bouillie. En tenant compte de la dilatation du platine on a le volume à la température de l'expérience. On peut calculer la longueur l_t d'un objet en platine, à t degrés (t compris entre 0° et 1000°), connaissant sa longueur l_0 à 0°, par la formule $l_t = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ où $\alpha = 8,868 \times 10^{-6}$, $\beta = 1,324 \times 10^{-9}$. La boucle de platine précédente a 0 cm³ 3590 à 0°, son volume à 1000° est 0 cm³ 3701 ; à 1200° ce volume s'élèvera à 0 cm³ 3726.

Les différences d'immersion du fil de platine ne dépassant jamais 1/2 cm., n'entraînent pas d'erreur supérieure à 0,5 millième.

Il est nécessaire d'effectuer les essais à une température

assez élevée pour que la viscosité et la tension superficielle du verre soit suffisamment faibles. La sphère de platine doit en effet plonger dans le verre et s'y mouiller régulièrement sans conserver de bulles d'air à sa surface. D'autre part, une trop grande viscosité enlève toute sensibilité à ces mesures, par suite de l'amortissement trop considérable des oscillations de la balance.

Utilisation. — Cette méthode a été employée pour déceler les séparations par décantation de couches liquides au sein des verres boriques fondus.

Parmi les oxydes utilisables à température élevée, l'anhydride borique est celui dont la masse spécifique est la plus faible (densité 1,49 à 1 200°). Les oxydes dont les solutions dans l'anhydride borique sont susceptibles de décanter en deux couches liquides ont tous des densités très supérieures ; les moins élevées sont celles de la magnésie et de la chaux (densité 3 à 3,5 à 1 200°). Il est donc normal que ces solutions soient d'autant plus denses qu'elles sont plus riches en oxydes métalliques ; par suite lors de la séparation en deux couches liquides non miscibles, la partie riche en oxyde métallique ira au fond si la viscosité est suffisamment faible.

Voici les résultats obtenus à 1 200° (106) avec cette méthode pour les verres boro-alcalino-terreux (tableau XIII).

Le rapport des densités des couches inférieures et supérieures est le même pour les différents systèmes à une température donnée et dans les limites d'erreur de l'expérience. Cette remarque s'étend également aux verres contenant à la fois de la chaux et de la baryte. Par contre, les mesures effectuées sur les solutions dans l'anhydride borique des autres oxydes de forme XO donnent des résultats différents.

On peut ainsi grâce aux mesures de densités avoir des indications sur la teneur des verres boriques en oxydes métalliques. D'autre part, lors de la décantation d'une couche inférieure, provoquée, à température déterminée, par

l'adjonction d'un oxyde à l'anhydride borique, la composition de la partie supérieure reste fixe. La séparation produite est décelée, dans ce cas, par la constance de la densité mesurée.

TABLEAU XIII

				Composi- tion en molécules	Densité	Rapport des densités des deux couches
Verres boro-barytiques	{	couche inférieure	B ² O ³	100	2,49	1,491
			BaO	19,8		
	{	couche supérieure	B ² O ³	100	1,67	
			BaO	3,6		
Verres boro-strontiques	{	couche inférieure	B ² O ³	100	2,33	1,503
			SrO	26,0		
	{	couche supérieure	B ² O ³	100	1,55	
			SrO	1,8		
Verres boro-calciques	{	couche inférieure	B ² O ³	100	2,30	1,503
			CaO	35,1		
	{	couche supérieure	B ² O ³	100	1,53	
			CaO	1,42		

Les mesures de densités des verres à base de silice, peuvent donner, comme dans le cas des verres boriques, une indication sur leur teneur en oxyde métallique, à haute température. La densité de la silice vitreuse ($D = 2,2$) est, en effet, également plus faible que celle de ces divers oxydes.

CHAPITRE VIII

DÉPLACEMENTS DE MÉTAUX AU SEIN DES VERRES A TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

Cette étude a pour objet la recherche des possibilités de précipitation, au sein des verres, de certains métaux en solution par d'autres métaux possédant une plus forte tension électrolytique.

Parmi les travaux de ce genre effectués aux températures élevées, on peut citer les vieux procédés industriels de réduction des sels de plomb (sulfures) par le fer (98), l'aluminium (99) ou encore par le manganèse, le cuivre, le nickel, l'étain et le zinc (100). D'anciens dosages du plomb, de l'argent, de l'étain, du bismuth et de l'antimoine sont basés sur le déplacement de ces métaux par le fer; on opérait sous une couche de carbonate de soude ou de borax fondu. Sur ce sujet, citons encore les brevets de Clark (101) et Mamot (102).

J'ai réalisé un certain nombre de ces déplacements. Examinons d'abord un cas, classique, dans les solutions aqueuses :

Etude du déplacement du cuivre par le fer. — Lorsqu'on traite un verre fondu contenant un oxyde de cuivre en solution, par un fragment de fer métallique, on constate une précipitation de cuivre en même temps qu'il y a dissolution du fer. Suivant la température ce phénomène se présentera d'une manière différente.

1°. Si on trouve au-dessous de 1093°, point de fusion du cuivre, il se produit une cristallisation arborescente de ce

métal autour du fer. Il y a même parfois, formation de petits cristaux isolés dans le voisinage.

Dans certains cas et lorsque le fragment de fer n'est pas entièrement plongé dans le bain, il se produit autour du métal et sur la surface du verre une cristallisation mince et étendue de cuivre. Il en est, en particulier, ainsi entre 850° et 1083° , dans les bains de composition $2\text{B}^2\text{O}^3 - \text{Na}^2\text{O}$; la température de la vitesse de cristallisation maximum se trouvant vers 1000° . Ce phénomène n'a pas été constaté dans les verres à base de silice ou d'anhydride phosphorique.

2° Si la température est supérieure à 1083° , il se forme instantanément sur le fer un dépôt de cuivre fondu: dans un bain de composition « $100 \text{B}^2\text{O}^3 - 5\text{Cu}^2\text{O}$ » il se dépose à 1150° , en une minute environ 12 mg. de ce métal par centimètre carré de surface de fer. Après refroidissement, on constate que le dépôt formé est homogène, de magnifique éclat et soudé au fer.

Ce déplacement s'opère dans tous les verres fondus, pourvu que la viscosité ne soit pas trop grande, à la température considérée.

Les solutions diluées d'oxyde de cuivre dans l'anhydride borique (2 à 10 o/o d'oxyde de cuivre) sont moins favorables au développement rapide des dépôts de cuivre, que les solutions riches en oxyde de cuivre, ou que celles contenant en outre de fortes proportions d'oxydes alcalins. Par contre, les dépôts formés dans le premiers cas sont mieux protégés au refroidissement contre l'oxydation. Ces différences semblent être dues à la forte viscosité des solutions riches en anhydride borique.

Autres déplacements. — J'ai pu déposer, dans des conditions analogues, le cuivre sur le nickel et sur le molybdène, mais dans ce dernier cas le cuivre fondu ne mouille pas le métal et forme des globules à sa surface.

Il est également possible dans les verres à l'or, de compositions diverses (où l'or est introduit sous forme de chlorure

d'or) de déplacer ce métal par le fer, le nickel ou le molybdène et de l'obtenir dans les deux premiers cas sous forme de dépôt fondu, lorsqu'on opère au-dessus de son point de fusion ($F. Or = 1063^{\circ}$).

Les verres à l'argent et au plomb traités par le fer ou le nickel, précipitent de l'argent ou du plomb; au-dessus de leur point de fusion, ces métaux se rassemblent en globules sans donner de dépôts homogènes. Le cuivre déplace également l'argent de ses solutions dans les verres.

En plaçant un fragment de fer dans un verre boro-alcalin contenant de l'oxyde d'étain, il est possible d'obtenir un dépôt d'étain sur le fer.

De même les verres au bismuth et à l'antimoine donnent un précipité de ces métaux sur le fer.

Les verres au molybdène traités par le fer ne donnent pas de dépôt métallique, mais une coloration bleue et un précipité brun. Ce phénomène rappelle celui donné par les divers réducteurs dans les solutions aqueuses de molybdène acidulées par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, où on obtient également une coloration bleue (cation molybdyle MoO^{++}), puis brune (cation molybdique Mo^{+++}).

On remarque l'analogie qui existe entre ces déplacements et ceux qu'il est possible d'effectuer, par cette méthode, dans les solutions aqueuses.

CHAPITRE IX

ACTION DU MILIEU SUR LA DÉVITRIFICATION

Le milieu a une grande influence sur la dévitrification. Il peut parfois modifier plus ou moins profondément la composition initiale des verres et provoquer des séparations.

Il est bien connu, en effet, que les verres contenant certains oxydes, facilement réductibles, peuvent donner des précipitations de métal ou d'oxyde métallique moins oxygéné, lorsqu'on les place, à haute température, dans un gaz réducteur.

Mais l'action de l'atmosphère réductrice n'est pas limitée aux verres précédents. Les milieux réducteurs peuvent, à température élevée, changer considérablement la composition des verres alcalins et y provoquer des dévitrifications.

On a depuis longtemps remarqué la cristallisation superficielle des verres, travaillés dans la flamme réductrice des chalumeaux, ce phénomène pouvant se produire au-dessus de la température normale de dévitrification. Quelques travaux récents ont un peu précisé la question : P. Villard (103) a constaté qualitativement qu'un tube de verre chauffé à 750°-950° et parcouru par un courant d'hydrogène contenant 10/0 d'oxygène, perdait du sodium et se dévitrifiait, il attribue cette réduction à l'hydrogène atomique, Grossmann (104) cite également, parmi les facteurs de dévitrification l'appauvrissement du verre en alcali. En traitant à une température plus élevée, vers 1300°, des silicates par l'hydrogène, Wartenberg (105) remarque la formation de silicium. Jackson (106) s'est également occupé de ces questions.

J'ai étudié quantitativement entre 850° et 1150° , l'influence des différents milieux (oxydants et réducteurs) sur les variations de composition des verres et sur les phénomènes de dévitrification (107).

Mode opératoire. — Il était nécessaire d'avoir des verres présentant un faible poids par rapport à la surface soumise à l'action du gaz, les pertes relatives sont ainsi très grandes et mesurables. Les perles formées sur boucles de platine-rhodié circulaires sont (chapitre II) tout indiquées pour de tels essais.

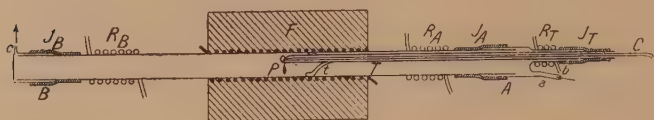


Fig. 23.

L'opération s'effectue (fig. 23) dans un tube de silice horizontal fermé à ses deux extrémités par des flasques de verre (A, B) et des joints en caoutchouc (J_A , J_B). Le tube de 60 cm. de long et 2 cm. 7 de diamètre intérieur est placé dans un four électrique.

La première flasque A, facilement amovible, est munie de deux entrées, l'une *a* pour l'arrivée du gaz, l'autre *b* pour le passage d'un tube de silice T soutenant à son extrémité fermée la perle P et contenant le couple C destiné aux mesures de températures. Ce tube T est uni à la pièce de verre par un joint étanche en caoutchouc J_T dans lequel il peut coulisser et est, en outre, pourvu d'ailettes guides *t*, en silice également, destinées à empêcher la perle de s'écraser contre les parois.

La deuxième flasque B possède un fond plan servant de viseur pour l'observation de la perle et le contrôle de la température à l'aide d'un pyromètre optique. Sur cette pièce est fixé un tube de silice effilé *c* par où sort le gaz.

Les joints en caoutchouc sont protégés contre tout échauffement à l'aide de courants d'eau circulant dans des tubes de plomb enroulés autour du tube de porcelaine (R_A , R_B) ou du tube b (R_T).

Pour les opérations dans l'hydrogène, il est nécessaire de faire passer un courant d'azote au début et à la fin des essais, afin d'éviter à l'ouverture la formation avec l'air de mélanges explosibles.

On place une perle du verre à étudier dans l'appareil, au bout de la tige T tirée à fond vers l'arrière ; le tube est fermé hermétiquement à l'aide de joints en caoutchouc, et on n'introduit la perle dans la partie chauffée qu'au moment où le milieu désiré est établi.

Les essais ont porté sur des verres à base de silice[®] et de sodium ou de potassium, contenant ou non de la chaux. Ces silicates n'attaquent pas sensiblement le platine en milieu réducteur. Il n'en est pas de même pour les verres boriques et phosphoriques qui n'ont pu être ainsi étudiés.

Les perles sont pesées avant et après chaque essai, analysées en cas de perte notable de poids et examinées au microscope.

Les résultats obtenus dépendent :

- 1° De la nature du milieu.
- 2° De la pression.
- 3° De la température.
- 4° De la composition du verre.
- 5° Du traitement préalable du verre.
- 6° De la durée du traitement.
- 7° Des dimensions du verre.
- 8° De l'orientation de la surface du verre par rapport à la direction de propagation du gaz.
- 9° De la vitesse de passage du gaz.

Je vais examiner successivement :

A. Les pertes de poids en fonction de divers des facteurs précédents.

B. La nature de ces pertes de poids.

C. Les dévitrifications provoquées par les courants gazeux.

A. — Pertes de poids des verres à 850°-1 150°, dans divers milieux.

Comme il le sera établi plus loin, les pertes de poids, dans les divers milieux, sont proportionnelles à la surface du verre et non à son poids ou à son volume.

Influence de la nature du milieu. — Les opérations ont été effectuées sous une pression d'une atmosphère, avec des verres n'ayant pas subi de traitement préalable en milieu réducteur. Les perles utilisées légèrement bombées, de diamètre 1 cm. 02 et montées sur fil de platine-rhodié de 0 mm. 7 de diamètre ont à 1 150° une surface totale de 1 cm² 67. Le plan des boucles est placé normalement à l'axe du tube. Le poids des perles est de 170 mg.

Les essais d'une heure effectués sur des verres de composition « 100 SiO₂ - 70Na₂O » ont donné les résultats suivants, pour une vitesse des courants gazeux de 15 cm. à la minute (tableau XIV).

TABLEAU XIV

Tempé- ratures	Pertes de poids en milligramme par heure et par cm ²				
	air sans courant	air	azote	oxygène	hydrogène
850°	»	»	»	»	0,1
900°	»	»	»	»	0,2
950°	»	»	»	»	0,4
1 000°	»	»	»	»	0,8
1 050°	»	0,1	0,1	0,1	1,7
1 100°	0,15	0,25	0,15	0,2	3,15
1 150°	0,35	0,4	0,4	0,45	6,45

L'air, l'azote ou l'oxygène ont peu d'action. Par contre, l'hydrogène entraîne des pertes considérables. L'introduction de faibles quantités d'oxygène (1 à 2 o/o) dans l'hydrogène, n'apporte pas de modification aux résultats précédents. Enfin il est à noter que l'oxyde de carbone a un effet également notable.

Tous les essais suivants ont été faits uniquement en courant d'hydrogène.

Influence de la température et de la composition du verre.— Les essais ont été effectués avec des perles de verres silico-alcalins de compositions diverses, n'ayant pas subi de traitement préalable en milieu réducteur. Ces perles, de mêmes dimensions que les précédentes, sont placées de la même façon dans un tube parcouru par un courant d'hydrogène de 15 cm. à la minute. Le poids initial des verres traités, varie suivant leurs densités de 140 mg. (100 SiO_2 — $25 \text{ Na}_2\text{O}$) à 180 mg. (100 SiO_2 — $100 \text{ Na}_2\text{O}$), de telle sorte qu'ils aient le même volume à haute température.

Les courbes des figures 24 et 25 représentent les pertes de poids en milligramme par heure et par centimètre carré, en fonction de la température (fig. 24) et de la teneur du verre en oxyde de sodium (fig. 25). L'examen des courbes de la figure 25 montre que les pertes de poids d'un verre, de composition donnée, augmentent avec la température et cela d'autant plus rapidement que l'on se trouve à plus haute température.

Les isothermes de la figure 25 font ressortir le rapide accroissement des diminutions de poids à mesure que les proportions d'oxyde de sodium augmentent, cet effet est d'autant plus sensible que la quantité d'alcali est plus élevée.

Les verres silico-potassiques donnent des résultats semblables, mais avec des pertes plus élevées. Le silicate de lithium attaquant le platine n'a pu être utilisé. Enfin dans le cas des verres silico-alcalino-terreux, on obtient des per-

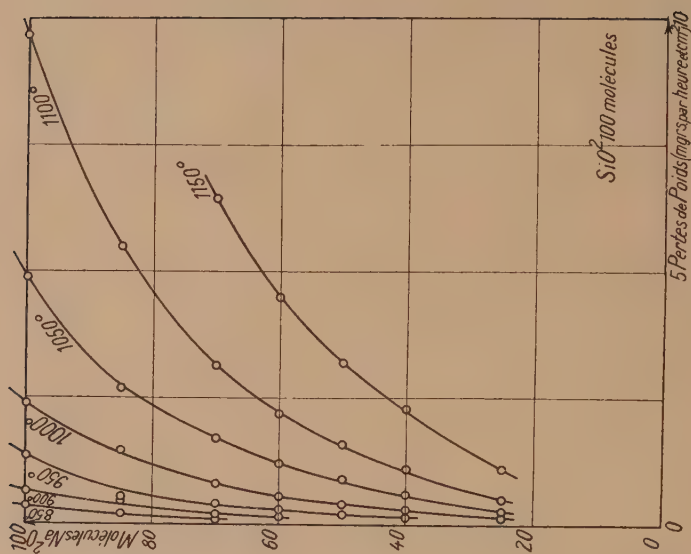


Fig. 25.

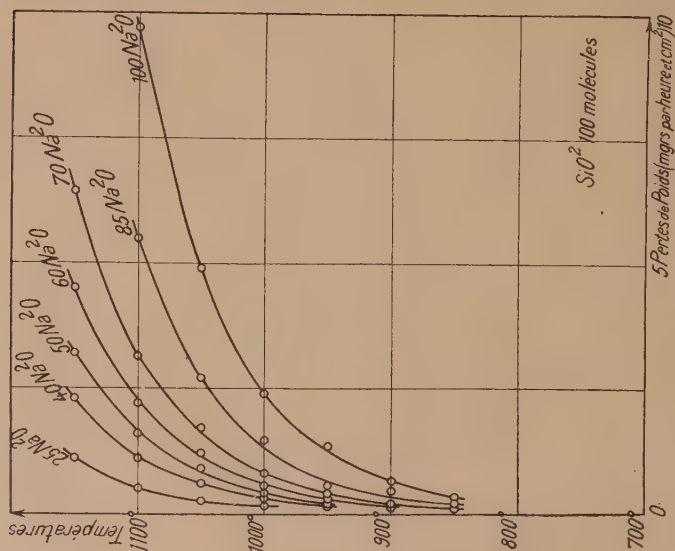


Fig. 24.

tes insignifiantes, aussi bien en milieu réducteur qu'en milieu oxydant.

Remarquons encore que dans tous les cas, les pertes augmentent à mesure que la viscosité du verre diminue.

Influence du traitement préalable du verre et de la durée de l'opération. — Les pertes de poids diminuent nettement avec le temps par suite des modifications de la composition du verre, particulièrement dans ses parties superficielles.

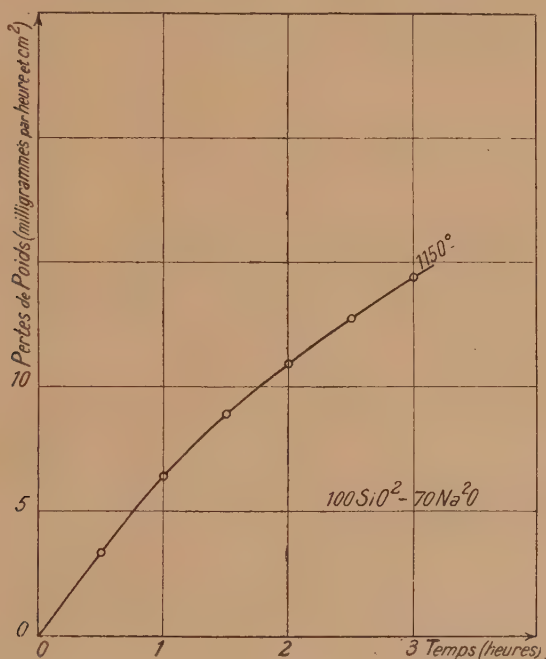


Fig. 26.

La figure 26 représente l'évolution de ces pertes en fonction du temps dans le cas d'un verre « $100\text{SiO}_2 - 70\text{Na}_2\text{O}$ » traité à 1150° dans un courant d'hydrogène.

Ces résultats montrent l'importance très grande du traitement préalable du verre. Lors de la formation de la perle

il est donc nécessaire d'opérer la fusion en milieu neutre ou oxydant; d'autre part, dans les travaux en milieu réducteur la perle doit être changée à chaque essai.

Cependant il est possible de considérer, sans faire une erreur très importante, qu'au cours de la première heure, les diminutions de poids sont proportionnelles au temps.

Influence des dimensions du verre. — Soit le verre « 100 SiO_2 — 30 Na_2O » traité à 1 150° dans les mêmes conditions que les verres précédents (sa densité à 1 150° est de 2,35). Les résultats suivants ont été obtenus (tableau XV).

TABLEAU XV

Poids du verre	Volume du verre à 1 150°	Dia-mètre du fil	Surface de la perle à 1 150°	Dia-mètre de la perle à 20°	Perte de poids en mg.-heure	Perte de poids en mg.-heure par cm^2	Perte de poids en mg.-heure par cm^3	Perte de poids en mg.-heure par gr.
mg	cm^3	mm.	cm^2	cm.				
85	0,0362	0,7	0,95	0,77	2,2	2,32	61	25,9
105	0,0447	0,7	1,16	0,85	2,6	2,24	58	24,8
125	0,0532	0,7	1,36	0,92	3,1	2,28	58,5	24,8
150	0,0638	0,7	1,67	1,02	4,0	2,39	62,5	26,7
75	0,0319	0,5	1,16	0,85	2,5	2,16	78,5	33,3
150	0,0638	1,0	1,16	0,85	2,7	2,33	42,5	18,0

Les pertes de poids en milligramme par heure et centimètre carré sont à peu près les mêmes et ne dépendent pas sensiblement de la surface de la perle. Par contre les pertes de poids en milligramme par heure et centimètre cube varient fortement suivant la forme de la perle, lorsque le rapport $\frac{\text{volume}}{\text{surface}}$ change.

On peut donc considérer que dans de larges limites, les pertes sont proportionnelles à la surface de la perle et ne dépendant pas des autres dimensions du verre. Cela est sur-

tout exact au début du traitement (ces essais ont duré une heure), au bout d'un certain temps le volume finissant par intervenir notablement.

L'orientation de la perle par rapport à la direction de propagation du gaz n'a que peu d'influence. Toutefois les pertes sont maxima lorsque la boucle de platine est normale à cette direction.

Par contre *la vitesse de passage du gaz* est un facteur important. En doublant cette vitesse, les pertes subissent une augmentation de l'ordre de 20 o/o.

B. — Nature des pertes de poids.

L'analyse des perles montre que les pertes de poids sont dûes au départ d'alcali : ainsi la perle « $100 \text{ SiO}_2 - 70 \text{ NaO}_2$ » d'un poids initial de 170 mg. (SiO_2 98 mg. 9 ; Na_2O 71 mg. 1) perd en une heure à 1150° 10 mg. 65 et prend la composition (SiO_2 98 mg. 5 ; Na_2O 60 mg. 5).

Les analyses ont porté sur 3 perles identiques, traitées de la même façon.

Si l'on compare les pertes de poids de deux silicates, l'un de soude, l'autre de potasse, d'égale teneur en alcali, ayant subi le même traitement, on constate qu'elles sont à peu près proportionnelles au poids moléculaire des oxydes alcalins (Na_2O : 62 ; K_2O : 94,2). Les pertes de poids à 1150° des verres « 100 SiO_2 , $70 \text{ Na}_2\text{O}$ » et « 100 SiO_2 , $70 \text{ K}_2\text{O}$ » sont respectivement de 6,45 et 9,4 mg.-h.-cm² ($6,45 : 62 = 0,0104$; $9,4 : 94,2 = 0,0100$).

Il est facile d'observer qualitativement ce départ d'alcali. L'hydrogène brûle, au bout du tube de dégagement de silice, avec une flamme colorée, caractéristique, suivant le cas, du sodium ou du potassium.

D'autre part, on remarque que la surface interne du tube

de silice est nettement attaquée dans la partie la plus froide, située au delà de la perle, dans le sens du courant d'hydrogène. Le même phénomène se produit en milieu neutre ou oxydant, mais beaucoup plus lentement et avec bien moins d'intensité.

C. — Dévitricifications provoquées par les courants gazeux.

Ces pertes considérables d'alcali en milieu réducteur, peuvent avoir un effet important sur la dévitricification des verres.

Si l'on traite une perle pesant 185 mg., de composition « 100 SiO_2 — 65 K_2O -- 35 CaO » soit (SiO_2 : 79 mg., K_2O : 80 mg. 5, CaO : 25 mg. 5) dans un courant d'hydrogène à 1 150°, température très supérieure à celle de la dévitricification normale, on constatera au bout de trois heures une perte d'alcali de 24 mg. (composition nouvelle globale du verre (SiO_2 : 78 mg. 5, K_2O : 56 mg. 5, CaO : 25 mg.) et une cristallisation superficielle de Wollastonite SiO_3Ca . On remarque, en outre, sur la surface de la perle la formation de fendillements et de nombreuses bulles. Lorsqu'on poursuit le traitement la cristallisation avance vers le centre de la perle.

Ce phénomène peut s'expliquer ainsi : les couches directement en contact avec le gaz s'appauvrissent le plus rapidement en alcali, leur température de dévitricification s'élève, et lorsque le verre atteint une certaine composition, il y a cristallisation. Ces modifications sont moins sensibles à l'intérieur de la perle, la viscosité empêchant toute homogénéisation rapide du verre.

CONCLUSION

Le début de ce travail est consacré à la recherche de la nature et de la forme des récipients destinés aux études de verres, à hautes températures.

L'usage des perles de verre, formées sur des boucles circulaires en platine ou platine-rhodié, a permis, tout en opérant sur des quantités minimales de matière, d'avoir des surfaces de contact du produit et du récipient très faibles. D'autre part, la grande surface de séparation de la perle et du milieu ambiant par rapport au volume de matière traitée, est favorable à la trempe du verre ainsi qu'à l'étude de l'action, aux températures élevées, des divers milieux sur les verres. Enfin la remarquable tendance qu'ont les perles de verre à donner des dévitrifications superficielles est particulièrement précieuse dans les recherches de solubilité ou de séparation, car elle diminue les possibilités de sursaturation.

L'établissement, à températures déterminées, des solubilités dans l'anhydride borique, de divers oxydes stables à haute température, a permis de montrer que plusieurs oxydes considérés jusqu'ici comme insolubles dans l'anhydride borique, y ont, en réalité, une solubilité faible mais appréciable. D'autre part, la répartition de ces oxydes en plusieurs groupes suivant leur teneur en oxygène (X^2O , XO , X^2O^3 , XO^2 , X^2O^5 , X^3O^8 , XO^3) met en évidence, dans la plupart de ces séries, des variations régulières de solubilité en fonction du poids moléculaire des oxydes considérés. Voici les résultats obtenus à 1200° :

Les oxydes X^2O (Li^2O , Na^2O , K^2O , Rb^2O , Cs^2O , Cu^2O ,

Ag^2O , Ti^2O) sont solubles en toutes proportions dans l'anhydride borique.

Les oxydes XO (GlO , MgO , CaO , MnO , FeO , CoO , NiO , CuO , SrO , ZnO , CdO , BaO , HgO , PbO) sont d'autant plus solubles que leur poids moléculaire est plus élevé.

Les oxydes X^2O^3 (Al^2O^3 , Cr^2O^3 , Fe^2O^3 , As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 , La^2O^3 , Ce^2O^3), donnent des résultats analogues aux précédents, toutefois les terres rares font exception et se classent à part.

Les oxydes XO^2 (SiO^2 , TiO^2 , ZrO^2 , MoO^2 , SnO^2 , CeO^2 , WO^2 , ThO^2) sont d'autant moins solubles que leur poids moléculaire est plus grand.

Enfin les solubilités des oxydes X^2O^5 (P^2O^5 , V^2O^5), X^3O^8 (U^3O^8) XO^3 (MoO^3 , WO^3) ont été également établies dans les mêmes conditions.

La continuité des résultats obtenus avec les deux séries XO et XO^2 est particulièrement remarquable. En effet les oxydes s'y placent dans un ordre assez en accord avec celui des éléments correspondants dans la classification de Mendeleeff.

La dissolution, à température constante, dans l'anhydride borique d'un deuxième oxyde, en proportions déterminées, modifie profondément son pouvoir dissolvant :

L'adjonction d'oxydes alcalins a pour effet d'élever considérablement la solubilité des divers oxydes dans ce verre.

Les solutions dans l'anhydride borique des autres oxydes X^2O (Cu^2O , Ag^2O , Ti^2O) et des oxydes XO , dissolvent en plus grande quantité que les verres boro-alcalins de compositions moléculaires semblables, les oxydes les moins oxygénés (oxyde en XO). C'est le contraire qui se produit pour les oxydes XO^2 , X^2O^5 , X^3O^8 et XO^3 . On remarque même, qu'entre certaines limites de concentration, les oxydes précédents X^2O (Cu^2O , Ag^2O et Ti^2O) et XO , diminuent très fortement la solubilité dans l'anhydride borique des oxydes X^2O^5 et XO^3 .

Les oxydes X^2O^3 , XO^2 et X^3O^8 sont parfois peu solubles dans l'anhydride borique, mais les solutions ainsi formées sont de meilleurs solvants que l'anhydride borique pur.

Enfin l'adjonction à l'anhydride borique des oxydes acides suivants : anhydrides phosphorique P^2O^5 , vanadique V^2O^5 , molybdique MoO^3 et tungstique WO^3 , a pour effet de diminuer le pouvoir dissolvant de ce verre.

L'établissement de nombreuses courbes montre les modifications apportées aux solubilités de divers oxydes dans les verres boriques, par les variations de température et de composition de ces verres. Quelques essais ont également été effectués avec les verres silico-alcalins et phospho-alcalins.

La deuxième partie de ce travail comporte l'étude des différentes méthodes susceptibles de provoquer des séparations dans les verres, ainsi que celle de la nature des formations ainsi produites :

Les refroidissements et recuits ont permis d'obtenir au sein des masses vitreuses, des cristallisations, des décantations de couches liquides ou encore des émulsions. Les plus belles cristallisations sont produites par les refroidissements réguliers et très lents.

J'ai montré comment les formations d'émulsions et les séparations par décantation de couches liquides sont deux aspects d'un même phénomène. Les globules des parties émulsionnées sont formés dans certains cas par un oxyde fondu, presque pur ; toutefois, le plus souvent, on y trouve tous les constituants du verre. Lorsque la viscosité est suffisamment faible, on peut obtenir la décantation d'une couche liquide. La partie inférieure ainsi formée a fréquemment une composition se rapprochant de celle d'un sel, susceptible d'y prendre naissance par refroidissement. Ainsi le système « $B^2O^3 - WO^3 - Ag^2O$ » donne pour certaines teneurs globales des couches inférieures dont la composition est très voisine de celle du tungstate d'argent et qui forment

elles-mêmes, au refroidissement, des cristaux de ce sel. Ces couches décantées, comme les globules de compositions complexes des parties émulsionnées, seraient constituées par un sel fondu, tenant en solution des quantités plus ou moins grandes d'anhydride borique (ou d'autres oxydes, si le système est formé par plus de deux oxydes).

En ajoutant, à température constante, des oxydes acides de forme X^2O^5 ou XO^3 aux verres boriques fondus, il est possible de provoquer, dans certains cas, la formation d'une émulsion ou la séparation d'une couche liquide par décantation. Ainsi l'adjonction de quantités suffisantes d'anhydrides phosphorique, vanadique, molybdique ou tungstique, aux solutions dans l'anhydride borique, des oxydes Cu^2O , Ag^2O , Tl^2O , XO (MgO , CaO ... BaO , PbO) et La^2O^3 , Ce^2O^3 (dont la concentration ne dépasse pas une certaine valeur), a pour effet de diminuer la solubilité de ces derniers oxydes dans l'anhydride borique en donnant une émulsion ou encore en provoquant ou accentuant la décantation d'une couche liquide, riche en oxyde basique. J'ai cherché à montrer comment ce phénomène serait dû à la séparation initiale d'un produit défini.

L'utilisation des mesures de conductibilités électriques et de densités, aux températures élevées, m'a permis de mettre en évidence les décantations de couches liquides non miscibles, au sein des verres. En outre, il est possible, par ces méthodes, de déterminer la composition, à une certaine température, des deux couches données par les systèmes formés de deux oxydes (exemple $B^2O^3 - Ag^2O - WO^3$) ; les variations de conductibilité donnent encore des indications sur les modifications de la teneur de chaque couche en oxyde métallique.

Il a été possible d'effectuer, au sein des verres, toute une série de déplacements de métaux les uns par les autres. Ainsi en déplaçant, à une température supérieure à leur point de fusion, certains métaux tel que le cuivre, par le fer ou le

nickel on obtient, après refroidissement, un dépôt homogène très adhérent et de magnifique éclat.

Le dernier chapitre est consacré à la recherche de l'influence des divers milieux sur la dévitrification.

Il a été établi que les pertes de poids subies par les verres silico-alcalins sont fonction de chacun des facteurs suivants :

1° nature du milieu ; 2° pression ; 3° température ; 4° composition du verre ; 5° traitement préalable du verre ; 6° durée du traitement ; 7° surface de verre ; 8° orientation des surfaces du verre par rapport à la direction de propagation du gaz ; 9° vitesse de passage du gaz.

De tels essais n'ont été possible que grâce à l'emploi des perles de verre, formées sur boucles de platine-rhodié. Le verre présente ainsi un faible poids par rapport à la surface soumise à l'action du gaz. Les pertes relatives très grandes, sont mesurables.

Les pertes ne sont notables vers 850°-1150°, qu'en milieu réducteur et elles sont dues au départ d'alcali. Il y a une attaque du verre par l'hydrogène, faible aux températures peu élevées, mais croissant rapidement dès que la viscosité diminue. Cette action réductrice favorise fréquemment la dévitrification superficielle, les couches directement en contact avec le gaz s'appauvrissant rapidement en alcali.

Au cours de cette étude, j'ai relevé de nombreuses analogies existant entre les verres et les solutions aqueuses et montré comment l'anhydride borique joue dans les verres boriques (de même que les différents oxydes vitreux : P_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5 , dans les verres à base de ces oxydes), un rôle assez semblable à celui de l'eau dans ses solutions.

L'anhydride borique vers 1200°, comme l'eau entre 0° et 100° ne dissout, en grande quantité, qu'un nombre restreint d'oxydes. Les verres basiques (alcalins ou autres), ainsi que les solutions aqueuses correspondantes, ont un pouvoir dissolvant beaucoup plus considérable. Toutefois cette dernière

propriété est plus générale et plus accentuée dans le cas des verres.

La conductibilité électrique de l'anhydride borique est, comme celle de l'eau, très faible. Dans les deux cas, ces conductibilités sont beaucoup augmentées par l'addition d'oxydes alcalins. Par contre la dissolution d'oxydes acides dans l'anhydride borique, n'a qu'une influence assez faible sur la conductibilité de ce verre, alors que les solutions aqueuses correspondantes, qu'il est possible de réaliser, ont une conductibilité beaucoup plus forte que celle de l'eau pure.

Il a été possible d'effectuer au sein des verres de nombreuses réactions analogues à celles que l'on produit dans les solutions aqueuses :

Ainsi en ajoutant des ions phosphoriques, vanadiques, molybdiques ou tungstiques, aux solutions aqueuses contenant des ions Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Pb^{++}, il se produit fréquemment des précipités de sels insolubles; tandis que les solutions boriques correspondantes donnent, lors des mêmes additions, des décantations de couches liquides, dont la formation a été attribuée à des séparations initiales de sels. Les verres alcalins comme les solutions aqueuses alcalines ne donnent, dans ces conditions, aucune séparation.

De même il est possible de réaliser dans les verres des cristallisations (comme celles de cuivre : $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$), et un grand nombre de déplacements de métaux les uns par les autres (exemple déplacement de cuivre par le fer) semblables à ceux qui se produisent dans les solutions aqueuses.

Cette idée directrice, des analogies entre les solutions aqueuses et les verres, s'est donc avérée féconde et a permis de préciser, du point de vue chimique, le problème des solubilités et séparations au sein des verres.

BIBLIOGRAPHIE

1. TOOL et VALASEK. — *Scientific Papers of the Bureau of Standards*, **358** (1920), 557.
2. TOOL et EICHLIN. — *J. Optic. Soc. of America*, **4** (1920), 340 et **8** (1924), 419.
3. GIBSON, PERKS et LATIMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 1542.
4. GIBSON et GIAUQUE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 93.
5. LEBEDEF. — *Revue d'Optique*, **5** (1926), 1.
6. SAMSOEN. — *C. R. Acad. Sci.*, **181** (1925), 354; **182** (1926), 517, 846, 967, 1384 et **183** (1926), 285.
7. SAMSOEN et MONDAIN MONVAL. — *C. R. Acad. Sci.*, **182** (1926), 967.
8. SAMSOEN. — *Ann. Phys*, **9** (1928), 35.
9. PARKS et HUFFMANN. — *J. Phys. Chem.*, **31** (1927), 1842.
10. PARKS, THOMAS et GILKEY. — *J. Phys. Chem.*, **34** (1930), 2028.
11. KLEMM et BERGER. — *Glastechnische Berichte* (1927), 405.
12. BERGER. — *Glastechnische Berichte*, **8** (1930), 339.
13. TAMMANN. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **182** (1929), 49; **197** (1931), 1 et *Ann. Physik*, **2** (1929), 264.
14. TAMMANN et JENCKEL. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **185** (1929), 305.
15. MONDAIN MONVAL et GALET. — *C. R. Acad. Sci.*, **190** (1930), 120.
16. MONDAIN MONVAL. — *C. R. Acad. Sci.*, **198** (1934), 1413 et *Ann. Chim.*, **3** (1935), 1.
17. RENCKER. — *C. R. Acad. Sci.*, **197** (1933), 1049; **198** (1934), 571, 934 et *Ann. Chim.*, **4** (1935), 523.
18. LONG. — *Les propriétés physiques et la fusion du verre*. Paris (1933).
19. HAGG. — *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 42.
20. DENNIS et LAUBENGAYER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 1945, et *J. Phys. Chem.*, **30** (1926), 1510.
21. SCHÜTZ. — *Z. Physik Chem.*, **31B** (1936), 292.

22. FENNER. — *Am. J. Sci.* (1913), 331.
23. BOWEN. — *J. Am. Ceram. Soc.*, **1** (1918), 594 et **2** (1919), 261.
24. MOREY et BOWEN. — *J. Soc. Glass. Techn.*, **9** (1925), 226 et *Glass Industry*, **12** (1931), 73.
25. KRACEK, BOWEN et MOREY. — *J. Physik. Chem.*, **33** (1929), 1857.
26. MOREY, KRACEK et BOWEN. — *J. Soc. Glass. Techn.*, **14** (1930), 149.
27. MOREY. — *J. Am. Cer. Soc.*, **13** (1930), 683; **14** (1931), 529 et **15** (1932), 457.
28. KRACEK. — *J. Phys. Chem.*, **34** (1930), 1583 et *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 1433.
29. KRAKAU et VAKHRAMEEV. — *Keram. i Steklo*, **8** (1932), 42.
30. GUERTLER. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **38** (1904), 456.
31. GUERTLER. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **40** (1904), 225.
32. GUERTLER. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **40** (1904), 268 et 337.
33. GUERTLER. — *Über Wasserfreie Borate und über Entglasung*, Leipzig (1904).
34. MAZETTI et DE CARLI. — *Gaz. Chim. Ital.*, **56** (1926), 19.
35. DE CARLI. — *Atti R. Acad. Lincei*, **5** (1927), 41.
36. TAMMANN. — *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig (1903)
37. TAMMANN. — *Z. Elektrochemie*, **10** (1904), 532.
38. TAMMANN. — *Aggregatzustände*, Leipzig (1923).
39. TAMMANN. — *J. Soc. Glass. Techn.*, **9** (1925), 166 et *Glasstechn. Berichte* (1925), 73.
40. ZSCHIMMER. — *Theorie der Glasschmelzkunst*, Iéna (1924).
41. ZSCHIMMER et DIETZEL. — *Sprechsaal*, **60** (1927), 110, 129, 145, 165, 186, 204 et *J. Soc. Glass. Techn.*, **11** (1927), 142
42. ZSCHIMMER. — *Glasstechn. Berichte*, **6** (1929), 572 et *J. Soc. Glass. Techn.*, **13** (1929), 76.
43. DIETZEL. — *Sprechsaal*, **62** (1929), 506, 524, 543, 562, 584, 603, 619, 638, 657.
44. DIETZEL. — *Glass Industry*, **11** (1930), 159, 185 et *Glasstechn. Ber.*, **9** (1931), 307.
45. MULLENSIEFEN et ZSCHIMMER. — *Glasstechn. Berichte*, **9** (1931), 280.
46. GERMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921), 11 et *Chem. New.*, **122** (1921), 124.
47. KOZO-TABATA. — *J. Soc. Chem. Ind. Japon*, **29** (1926), 95b, 120b; **30** (1927), 14b et **31** (1928), 60b.
48. KOZO-TABATA. — *J. Am. Ceram. Soc.*, **10** (1927), 6.
49. KOZO-TABATA. — *Rev. Gle Colloïdes* (1928), 139.

50. INSLEY — *J. Am. Ceram. Soc.*, 7 (1924), 14 et *Le Verre* (1924), 29.
51. VAN NIEUWENBURG et ZILISTRA. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 47 (1928), 1.
52. CLASSEN. — *Ausgew. Methoden der Anal. Chem.*, 2 (1903), 595.
53. ROSENBLADT. — *Z. Anal. Chem.*, 26 (1887), 18.
54. THADDEEFF. — *Z. Anal. Chem.*, 36 (1897), 568.
55. GOOCH. — *Chem. News*, 55 (1887), 7.
56. GOOCH et CLEVELAND JONES. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, 19 (1898-1899), 417.
57. FOEX. — *Chim. et Ind.*, (1935), 246c.
58. FOEX. — *Documentation Scientifique*, (1936), 71.
59. RIBAUD. — *Mesure des températures*, Paris (1936).
60. EBELMEN. — *Ann. Chim. Phys.*, 22 (1848), 211 et 33, (1851), 34.
61. EBELMEN. — *C. R. Acad. Sci.*, 32 (1851), 330.
62. NORDENSKJÖLD et CHYDENIUS. — *Pogg. Ann.*, 110 (1860), 642.
63. BURGESS et HOLT. — *Proc. Chem. Soc.*, 19 (1903), 221.
64. H ROSE. — *Ann. Chim. Phys.*, 23 (1823), 353 et 15 (1845), 290.
65. EBELMEN. — *C. R. Acad. Sci.*, 32 (1851), 711 et 33 (1851), 525.
66. G. ROSE. — *Monats Akad.*, Berlin (1867), 450.
67. NORDENSKJÖLD. — *Pogg. Ann.*, 114 (1861), 612.
68. WUNDER. — *J. Prakt. Chem.*, 1 (1870), 452 ; 2 (1870), 206 et 4 (1871), 339.
69. KNOP. — *Ann.*, 157 (1871), 363 et 159 (1871), 52.
70. FLORENCE. — *Neues Jahrb. Min.* (1896), 134 et (1898), 102.
71. DOELTER. — *Neues Jahrb. Min.*, (1897), 1931.
72. VENABLE et CLARK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 18 (1896), 434.
73. VENABLE et BELDEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 20 (1898), 273.
74. BRUN. — *Arch. Sci.*, Genève, 25 (1891), 239.
75. BILLY et FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, 199 (1934), 57.
76. FOUSSEREAU. — *C. R. Acad. Sci.*, 98 (1884), 1325 et *Ann. Chim. Phys.*, 5 (1885), 241, 317.
77. POINCARÉ et BOUTY. — *C. R. Acad. Sci.*, 107 (1888), 88, 332 et *Ann. Chim. Phys.*, 17 (1889), 52.
78. POINCARÉ. — *C. R. Acad. Sci.*, 108 (1889), 138 et *Ann. Chim. Phys.*, 21 (1890), 289.
79. LORENTZ. — *Die Elektrolyse Geschmolzene Salze*, 2 Teil, Halle (1905).

80. LORENTZ et KALMUS. — *Z. Physik. Chem.*, **59** (1907), 17.
 81. ARNDT. — *Z. Elektrochemie*, **12** (1906), 337.
 82. ARNDT et GESSLER. — *Z. Elektrochemie*, **14** (1908), 665.
 83. SPITZIN et TSHEREPNEFF. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **198** (1931), 276.
 84. RASCH et HINRISCHEN. — *Z. Elektrochemie*, **14** (1908), 41.
 85. MAC DOWELL et BEGEMANN. — *Physic. Review*, **31** (1928), 476.
 86. ZSCHTSCHUKAREW et MULLER. — *Z. Physik. Chem.*, A, **150** (1930), 439.
 87. SPAGHT et CLARK. — *J. Phys. Chem.*, **38** (1934), 833.
 88. ARNDT. — *Berichte D. Ch. G.*, **40** (1907), 2937, 3612.
 89. FULDA. — *Sprechsaal*, **60** (1927), 769, 789, 810, 853.
 90. FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, **200** (1935), 1100.
 91. IEVSTROPIEV. — *J. Chim. Phys. Russe*, **6** (1935), 454.
 92. VOLAROVITCH et TOLSTOI. — *J. Chim. Phys. Russe*, **7** (1936), 496.
 93. ARNDT. — *Z. Elektrochemie*, **13** (1907), 578.
 94. ARNDT et GESSLER. — *Z. Elektrochemie*, **14** (1908), 665.
 95. WASHBURN, SHELTON et LIBMANN. — *Univ. of Illinois Bull.*, n° 140.
 96. HÄNLEIN. — *Glasstechn. Berichte*, **10** (1932), 126.
 97. FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, **202** (1936), 1582.
 98. BERTHIER. — *Ann. Chim. Phys.*, **33** (1826), 156.
 99. GOLDSCHMIDT et VAUTIN. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **17** (1898), 543.
 100. SCHUTZ. — *Métallurgie*, **4** (1907), 659.
 101. CLARK. — Brevet anglais (1908), n° 16.820 et (1909), n° 13.445.
 102. MAMOT. — Brevet américain (1909) n° 927.331.
 103. VILLARD. — *C. R. Acad. Sci.*, **188** (1929), 969.
 104. GROSSMANN. — *Glasstechn. Berichte*, **7** (1929), 369.
 105. WARTENBERG. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **142** (1925), 335.
 106. JACKSON. — *Chem. News*, **120** (1920), 62.
 107. FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, **203** (1936), 875.
 108. AUGER. — *C. R. Acad. Sci.*, **144** (1907), 199 et 422.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Influence de la trempe et du recuit
sur les propriétés physiques des verres.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

